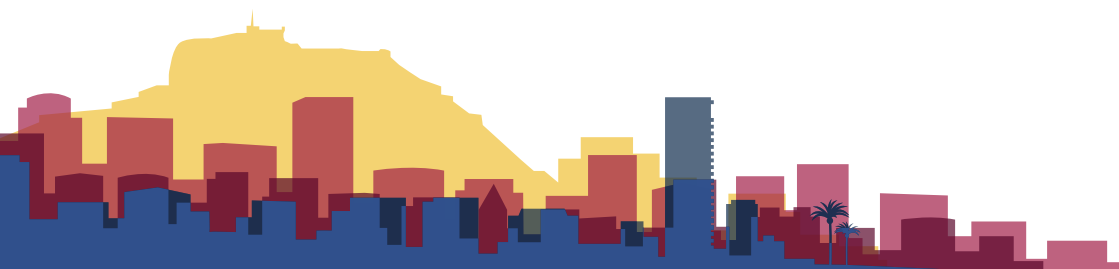


COMUNICACIONES

11 • 12 • 13 JULIO 2022



Jóvenes unidos por la catálisis,
la estrategia del desarrollo sostenible



ÍNDICE

PROGRAMA	3
----------------	---

COMUNICACIONES	4
----------------------	---

Lunes, 11 de julio

Comunicaciones Orales 01-010	4
---	---

Comunicaciones Flash Oral F1-F10 y F20	17
---	----

Comunicaciones Tipo Póster P1-18	32
---	----

Martes, 12 de julio

Comunicaciones Orales 011-019	48
--	----

Comunicaciones Flash Oral F14-F19 / F21-29	57
---	----

Comunicaciones Tipo Póster P19-P35	72
---	----

Miércoles, 13 de julio

Comunicaciones Orales 020-035	88
--	----

Programa

LUNES 11 JULIO		MARTES 12 JULIO	MIÉRCOLES 13 JULIO
09:00-09:30	Recepción participantes y entrega de documentación	Conferencia "Catalyzing the Future Energy Landscape" Jorge Gascón Sabate	Conferencia Invitada "Metal-organic Frameworks as versatile solar photocatalysts for the production of renewable fuels" Hermenegildo García Gómez
09:30-10:00			
10:00-10:30			
10:30-11:00			
11:00-11:30	ACTO INAUGURAL	Pausa Café	
11:30-11:45	Conferencia		
11:45-12:00	"Carbones dopados: más allá de la electrocatálisis" Antonio Sepúlveda Escribano	Taller "Presenting your research at international conferences" J. Sánchez Fajardo	Taller "Open Science y acuerdos transformativos" Lola Marset y Javier Gómez
12:00-12:30			
12:30-12:45	01-04	F14-F19	024-026
12:45-13:00			
13:00-13:30			
13:30-14:00			
14:00-14:30	ALMUERZO		
14:30-15:00			
15:00-15:30	05-010	Conferencia "El Método Científico y el Link del Laboratorio a la Industria" Juana Frontela Delgado	Conferencia "Catálisis en superficies atestadas: Descomposición de HCOOH en nanopartículas metálicas" Unai de la Torre Larrañaga
15:30-15:45			
15:45-16:00		015-019	027-035
16:00-16:30			
16:30-17:00	F1-F13 y F20	F21-F29	
17:00-17:30			
17:30-18:00			
18:00-18:30	Sesión de posters P1-P18 y flashes F1-F13 y F20	Sesión de posters P19-P35 y flashes F14-F29	ACTO DE CLAUSURA
18:30-19:00			
19:30		VISITA GUIADA	
20:30			CENA DE GALA

Lunes, 11 de julio - Comunicaciones Orales

PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES

01- Tracking Structure Changes In Bimetallic Mn-Mo Catalysts For Selective Production Of Nitriles From Syngas And NH_3 Via A Multi-Technic Study.

Martínez Monje M.E.¹, Henao Sierra W.¹, Pérez Dieste V.², Concepción Heydorn P.¹, Missyul A.², Agostini G.², Prieto G.¹

1. Instituto de Tecnología QuímicaUPV-CSIC, Valencia, España 2. ALBA-CELLS Synchrotron Light Facility, Cerdanyola Del Vallès, Barcelona, España

Email: prieto@itq.upv.es

The most frequent inquiry in the field of catalysis is about the structure of the active surface species, as the basis for a more rational catalyst design. Particularly for processes involving highly invasive gas atmospheres, the answer at this question can be complex. This is the case of the production of acetonitrile from syngas (H_2+CO) and ammonia, a process first observed in the 1980's by researchers at Monsanto. 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 $(\text{NH}_4)_2[\text{Mn}_4\text{Mo}_4\text{O}_{18}]$ manganomolybdate, which delivers excellent selectivity to acetonitrile. Moreover, a multi-progued long- and short-range structure diagnostics approach is pursued to unravel the structural evolution and resting state of the catalyst (surface) under reaction conditions. The decomposition of the catalyst precursor into the working catalyst was assessed by T-resolved XRD. Information on short- and long-range atomic ordering and near-surface composition was retrieved with synchrotron T-resolved XANES/EXAFS and HRXRD, and depth-profiling XPS, respectively. Catalytic experiments were performed in gas phase typically with $\text{NH}_3:\text{H}_2:\text{CO}$ of 2:1:1 (vol) feed at 3 bar and 723 K. Products were analyzed by online GC and MS.

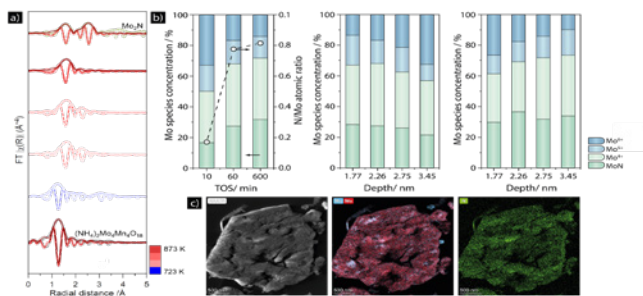


Fig. 1 a) k^2 -weighted FT of the EXAFS function showing the absence of 2nd-shell Mo-Mo scattering, in the transformation of the MnMo precursor under reactive atmosphere. Bulk Mo_2N included as reference. b) Depth-profiling XPS of Mo species present in the catalyst after 1 h (left), 10 h (center) exposure of the reactive atmosphere, and Mo species detected within a common 2.75 nm depth at different times-on-stream. c) HAADF-STEM with EDS maps for Mn (blue), Mo (red) and N (green) after 10 h on-stream.

Temperature-resolved XRD showed that the $(\text{NH}_4)_2[\text{Mn}_4\text{Mo}_4\text{O}_{18}]$ precursor, with a monoclinic 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 structure within ca. 1 h, or faster at temperatures >723 K. Temperature-resolved XANES (not shown) and 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 showing a distortion in the crystal structure in accordance with the EXAFS results. Depth-profiling XPS showed a fast N uptake on exposure to process conditions. The near-surface N/Mo atomic ratio, at a fixed analysis depth of 2.75 nm, increased from 0.2 after 10 min

on-stream, to ca. 0.8 after 1h and remained essentially constant up to 10h on-stream [Fig. 1, left]. Depth-resolved compositional analysis after 10 min on-stream showed progressively higher reduction extents, with predominance of Mo^{4+} oxynitride species, close to the topmost surface [Fig. 1, middle]. However, after 10 h on-stream, the pseudo-steady catalyst state revealed a somewhat inverted compositional depth profile, with higher contribution from more oxidized Mo^{5+} and Mo^{6+} species near the surface [Fig. 1, right] possibly due to the action of water formed as side-product. Fig. 1c shows a uniform nanospatial distribution for Mo and N after 10 h exposure to the reactive atmosphere. While Mn was generally homogeneously dispersed too, few MnO_x clusters could be observed. Greater CO conversion, selectivity to acetonitrile and acetonitrile formation rates [17.5% , 42% and $0.05 \text{ mmol}_{\text{HCN}}/\text{g}_{\text{cat}}\cdot\text{min}$, respectively] were attained with the novel MnMo catalyst than with its monometallic counterparts (e.g. 8.8% , 24% and $0.01 \text{ mmol}_{\text{HCN}}/\text{g}_{\text{cat}}\cdot\text{min}$, respectively, for MoO_3), highlighting the bimetallic synergism. 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.

02- Carbones Dopados Con Fósforo Derivados Del ácido Fítico Y Su Uso En La Oxidación De Alcoholes.

Duran Uribe E.S., Sepúlveda Escribano A., Ramos Feranández E.V.

Universidad de Alicante, Alicante, España

Edgar.duran11@ua.es

Los materiales de carbón dopados con fósforo son prometedores para su uso como catalizadores libres de metales en reacciones de producción de compuestos químicos y para la transformación de biomasa, debido al carácter ácido de las especies de fósforo. Diferentes estudios han mostrado que hay una dependencia entre las especies de fósforo en superficie y la actividad catalítica, siendo el fósforo insertado en dentro de la estructura grafitica el más interesante. Ésto se asocia a que la introducción de un átomo de radio atómico grande como el fósforo, induce a una modificación en las propiedades electrónicas del material, así como en su capacidad de adsorción/desorción. Sin embargo, la introducción de fósforo en la estructura del carbón es difícil de lograr, debido a su ya mencionado gran radio atómico. Por lo tanto, la ruta de síntesis tiene consecuencias importantes en la actividad catalítica del carbón, debido a que dependiendo de los precursores y el tratamiento se pueden obtener diferentes especies de fósforo. Entre los métodos más comunes para la preparación de este tipo de carbones se encuentra la carbonización de precursores que contienen fósforo y la modificación de carbones ya preparados con especies dopantes, como el ácido fosfórico y el pentóxido de fósforo, entre otros. El uso del ácido fítico (PA) como precursor de fósforo es de gran interés debido a que es un compuesto derivado de la biomasa, económico y con una gran cantidad de grupos fosfato. Por otra parte, la oxidación selectiva de alcoholes con oxígeno molecular es una de las reacciones más importantes y desafiantes de la química orgánica, siendo la oxidación selectiva de alcohol bencilico (BA) una de las reacciones más estudiadas. Se ha observado que, dependiendo del catalizador usado y de las condiciones del sistema catalítico, se pueden obtener diferentes productos de reacción como tolueno, ácido benzoico y benzaldehído, entre otros, siendo el benzaldehído (BAD) un intermediario industrial de gran interés. En este trabajo se presenta la preparación de catalizadores de carbón dopado con fósforo usando como agente dopante el ácido fítico. La síntesis del material se llevó a cabo partiendo un carbón comercial mesoporoso (RGC-30) y PA como precursores, los cuales, fueron pirolizados en un horno en atmósfera inerte usando diferentes temperaturas. Además, se estudiaron el efecto de pretratamiento antes de la pirólisis y la relación carbón/agente dopante. Después de pirolizar el catalizador se observó mediante análisis de XPS la presencia de fósforo en el carbón, que se caracteriza por picos desde 132 a 134 eV en la región P 2p en todos los catalizadores. Además, se pudo observar que, dependiendo de la temperatura de pirólisis, la cantidad de PA y el pretratamiento de los precursores, se obtienen diferentes grupos funcionales de fósforo. Se encontró que la ruta en la que se polimeriza el ácido fítico sobre el RGC-30 es la más adecuada, dando como resultado fósforo superficial con una energía de ligadura cercana a la del C3PO (132 eV) (Fig. 1). Asimismo, se observó que las propiedades texturales del carbón activado se ven afectadas por la cantidad de precursor, de manera que grandes cantidades de PA (relación en peso RGC30/PA 1:2) disminuyen el área superficial y el tamaño de mesoporo. Al evaluar la actividad catalítica para la oxidación de BA [a 120 °C] se observó que, independientemente del tratamiento de pirólisis del catalizador, se obtiene una selectividad mayor del 99% para BAD. La temperatura de pirólisis y el pretratamiento de los precursores afectan a la actividad catalítica de forma considerable, siendo el catalizador polimerizado a 180 °C y pirolizado a 900 °C [RPA PP180 P900] el que mostró la mayor conversión tras 24 h de reacción [41,9%].

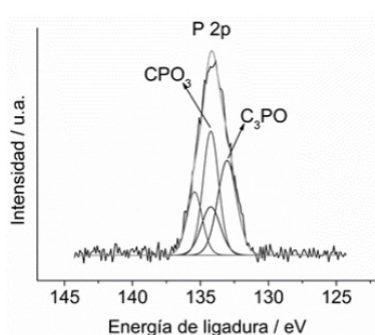


Figura 1- Espectros XPS de alta resolución del P 2p para el RPA PP180 P900

03- Nuevos Métodos De Preparación De Catalizadores De Pd-SACs Soportados Con Alta Estabilidad Térmica Basada En El Uso De Complejos De Coordinación.

Aniceto Ocaña P., Goma Jiménez D., Hungría Hernández A.B., Fernández-Trujillo Rey M.J., Cauqui López M.Á., Calvino Gámez J.J., López Haro M., Castillo González C.E.

Universidad de Cádiz, Puerto Real, España

paula.aniceto@uca.es

En Catálisis Heterogénea, la dispersión de la fase metálica es un parámetro crucial para el control de la actividad catalítica de los sistemas. Por ello, recientemente se están centrando los esfuerzos en disminuir el tamaño desde nanopartículas hasta átomos aislados, de manera que se pone en valor el concepto de economía atómica, aumentando la eficiencia de metal depositado. Para conseguir esto, se encuentran en la bibliografía diferentes métodos de síntesis de catalizadores basados en átomos aislados (SACs, Single-Atom Catalysts), sin embargo, el reto reside en conseguir estabilidad frente a procesos de sinterización en condiciones de reacción.

En este trabajo, se propone el uso de complejos macrocíclicos poliaminicos como precursor para preparar catalizadores SACs de paladio soportado sobre nanoplanchas de MgO (Pd_1/MgO) y nanopartículas de CeZrO_2 (Pd_1/CZ), haciendo uso de un método de impregnación semihúmedo. Estos catalizadores han sido pretratados a 500°C en $\text{O}_2(5\%)/\text{He}$, con el fin de descomponer el precursor y, finalmente, se ha medido la actividad catalítica de cada uno de ellos en la reacción de oxidación de CH_4 . Para comparar la estabilidad térmica de los sistemas, se ha preparado un catalizador con un precursor tradicional como es $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$.

Se han adquirido imágenes de alta resolución de campo oscuro a alto ángulo (HR-HAADF) de los catalizadores obtenidos con el microscopio electrónico FEI Themis³ TITAN 60-300. En la Figura 1, se observa que al calcinar la muestra Pd_1/MgO a 500°C en $\text{O}_2(5\%)/\text{He}$ se produce una redispersión de las pequeñas aglomeraciones o clústeres de paladio (Figura 1a) a átomos aislados (Figura 1b) y, lo que es más importante, se mantienen altamente dispersos tras la reacción de oxidación de CH_4 a 750°C (Figura 1c). Por el contrario, la muestra preparada con $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ como precursor sufre un proceso de sinterización. Estos resultados nos permiten realizar hipótesis sobre la naturaleza de los sitios activos en esta reacción.

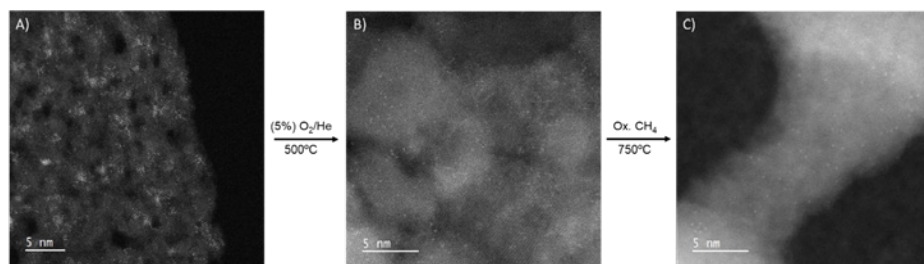


Figura 1. Imágenes HR-HAADF de la muestra Pd_1/MgO A) fresca, B) tras tratamiento térmico a 500°C en $(5\%)\text{O}_2/\text{He}$ y C) tras reacción de oxidación de CH_4 .

Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo al Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades (PID2019-110018GA-I00, PID2020-113006-RB-I00), a la instalación nacional ELECMi ICTS (División de Microscopía Electrónica, Universidad de Cádiz, DME-UCA) por su instrumentación y a la Universidad de Cádiz por la beca predoctoral FPI-UCA concedida a P. Aniceto Ocaña. Este trabajo ha sido cofinanciado por el Programa Operacional 2014-2020 ERDF y por la Consejería de Transformación Economía, Industria, Conocimiento y Universidades de la Junta de Andalucía (FEDER-UCA18-106753).

04- Efecto de la estructura de espumas de acero inoxidable sobre el crecimiento de NMCs por CCVD

González Martín M.¹, Cazaña Pérez F.¹, La Torre Sierra N.¹, Romeo Salazar E.¹, Centeno Gallego M.Á.², Monzón Bescós A.¹

1. Universidad de Zaragoza, Zaragoza, España 2. Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla, Sevilla, España

El uso de catalizadores basados en nanomateriales carbonosos (NMCs) ha cobrado un gran interés debido a las excelentes propiedades físicas, químicas y estructurales de estos materiales. Además, el uso de estos catalizadores en forma de sistemas estructurados, basados en monolitos, espumas, membranas, fibras y otros sustratos reduce los inconvenientes de su uso en forma de polvo, ya que se disminuye la pérdida de carga y las etapas de filtración necesarias para reciclar el sólido catalítico. Sin embargo, los sistemas estructurados suelen presentar problemas para preparar recubrimientos estables a lo largo del tiempo. En el caso de deposición de capas de nanomateriales carbonosos, una ruta alternativa al washcoating, es su síntesis directa sobre la superficie del sustrato metálico, por ejemplo, de acero inoxidable, mediante descomposición catalítica de hidrocarburos (CCVD). El objetivo es aprovechar la alta actividad de sus componentes metálicos, principalmente el Fe, para hacer crecer NMCs por CCVD, en este caso, por descomposición de metano (DCM). En estudios anteriores, nuestro grupo de investigación ha estudiado el crecimiento de NMCs sobre una espuma de acero inoxidable (AISI 316L, condiciones de activación y reacción). En el presente trabajo se ha estudiado la actividad de la espuma utilizada en su forma original [tal como se recibe], en comparación con la espuma molida. El estudio de la espuma molida nos ha permitido conocer la actividad intrínseca de los componentes catalíticos de la espuma. En consecuencia, este trabajo aporta información sobre la influencia de la hidrodinámica del flujo en el contacto sólido-gas y en el rendimiento del reactor estructurado, lo cual es una información necesaria para el desarrollo de estos dispositivos.

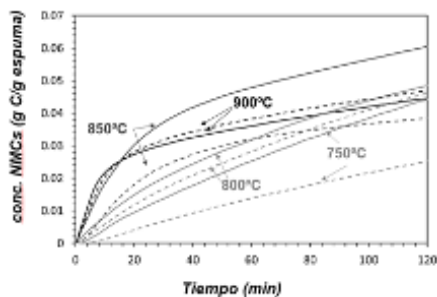


Figura 1. Influencia de las condiciones de operación en el crecimiento de NMCs. Efecto de la temperatura de reacción. Líneas sólidas: Espuma original (EO), líneas discontinuas: Espuma molida (EM).

En la Figura 1 se comparan los resultados de la evolución a lo largo del tiempo de la concentración de NMCs formados sobre la espuma original (EO) y molida (EM), a diferentes temperaturas de reacción. Estos resultados indican que, para ambos tipos de espumas, los efectos de la temperatura de reacción y de la presión parcial de metano en la alimentación de la reacción son similares. Así, en ambos casos, el aumento de la temperatura

de reacción provoca un aumento de la velocidad de reacción inicial (pendiente inicial de las curvas), pero también incrementa la desactivación de la espuma (pendiente al final del experimento). Estos dos fenómenos provocan la aparición de una temperatura óptima, a 850-900°C, en la que la productividad tras 2 horas de reacción es máxima. Por otra parte, se puede observar cómo en general la productividad de las espumas sin moleres mayor que la de las molidas.

Respecto al efecto de la composición de la alimentación, p_{CH_4} , los resultados muestran también una concentración óptima de metano en la que la productividad a carbón es mayor [resultados no mostrados]. Sin embargo, el efecto producido por la cantidad de metano presente en la alimentación es mucho más pronunciado en las espumas molidas que en las espumas originales. La aparición de este máximo es consecuencia de la competencia entre el aumento de la actividad de la reacción de DCM a mayor p_{CH_4} , y por tanto el aumento de la tasa de crecimiento de NMCs, y la formación de carbón encapsulante, que desactiva los sitios activos generados en la espuma tras la activación. En relación a la variación de los caudales de H_2 , se observan efectos similares a los de la variación de metano, mostrando un máximo a partir del cual el aumento de este caudal no influye en la producción de carbón. Esto se debe a que el H_2 reacciona con el carbón encapsulante que se forma en los centros activos y regenera estos centros. Por otro lado, el H_2 compete con el CH_4 por los centros activos y disminuye la velocidad de descomposición del metano.

Los resultados cinéticos obtenidos se han analizado mediante un modelo fenomenológico que permite cuantificar la influencia de cada variable operativa. La comparación de los valores de los parámetros cinéticos obtenidos con EO y EM servirá para obtener información relevante sobre los efectos de la hidrodinámica en la actividad de los reactores estructurados.

APLICACIONES INDUSTRIALES: PETROQUÍMICA, REFINO Y QUÍMICA FINA

05- Isomerización De Glucosa A Fructosa Con Catalizadores Básicos De Brønsted Heterogéneos.





El Tawil Lucas M., Montaña M., Moreno Vozmediano J., Iglesias Morán J.

Grupo de Ingeniería Química y Ambiental. Universidad Rey Juan Carlos, Móstoles, España

miriam.eltawil@urjc.es

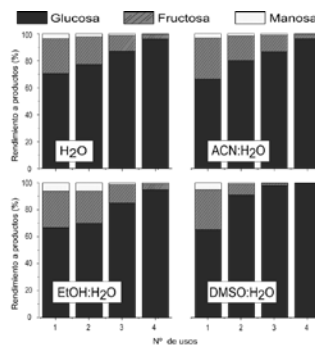
En el presente estudio se investiga la transformación selectiva de glucosa a fructosa, utilizando resinas básicas comerciales como catalizadores básicos heterogéneos, facilitando un proceso sostenible y viable económicamente. Para ello, se han realizado ensayos con resinas aniónicas débiles, Amberlita-21 e IRA-67, y fuertes, Amberlita-26 e IRA-900. Los estudios incluyen la evaluación del comportamiento catalítico a distintas temperaturas (40-80°C), con distinta relación sustrato:catalizador (0,73-2,26, en masa) y en presencia de diferentes disolventes orgánicos (EtOH, ACN, DMSO), evaluando la estabilidad de las resinas en estos últimos. Los experimentos de isomerización se han desarrollado a presión atmosférica y temperatura controlada, con agitación continua durante 2 horas de operación y tratando mezclas de reacción con una concentración inicial de glucosa del 10% en peso. Los productos de las reacciones test fueron analizados por HPLC. Para ello se empleó un equipo de HPLC, equipado con detector de índice de refracción, y dos columnas: Agilent HiPlex H, trabajando a 60°C y usando como fase móvil H_2SO_4 0,005M (caudal de 0,6 ml/min) y Aminex HPX-87P trabajando a 80°C y usando agua como fase móvil (caudal de 0,5 ml/min). Los resultados catalíticos se presentan en forma de conversión de glucosa y rendimiento hacia fructosa y manosa, productos de la isomerización de la glucosa. La comparación de la actividad intrínseca de las diferentes resinas, que fue llevada a cabo manteniendo la relación N/ sustrato constante, refleja que la resina IRA-900 resulta ser el material más activo y selectivo en la isomerización de la glucosa a fructosa. Este material es capaz de isomerizar glucosa a fructosa, obteniendo rendimientos de hasta un 26% hacia el producto de interés, a 60°C en un tiempo de 2h (Tabla 1). Por este motivo, se ha empleado la resina IRA-900 en el resto de este trabajo, que incluye la evaluación de la reusabilidad de la misma. Los ensayos realizados en agua, indican que, tras un primer uso, el rendimiento a fructosa disminuye del 26 al 18% en el primer reuso, al 10% y al 3% en una segunda y tercera reutilización, lo que indicaría la desactivación de la resina. Algunos autores han descrito los fenómenos de desactivación de estas resinas en la isomerización de azúcares como deposición de sustancias orgánicas sobre los centros catalíticos. Con el objeto de paliar este efecto de desactivación se han ensayado diferentes medios de reacción: ACN:H₂O, EtOH:H₂O y DMSO:H₂O en una relación másica disolvente orgánico:agua 40:60 (Figura 1). El empleo de la mezcla EtOH:H₂O dota de mayor estabilidad a la resina. El rendimiento inicial hacia fructosa es equivalente al obtenido en agua, pero en las sucesivas reutilizaciones se obtienen valores del 24, 12 y 4%, respectivamente. Indicando que el medio de etanol agua podría disolver, o interaccionar, con mayor eficiencia con los depósitos orgánicos que generan la desactivación del catalizador, en agua, retrasando su pérdida de actividad.

Tabla 1- Conversión de glucosa y rendimiento hacia fructosa y manosa, usando diferentes resinas básicas

Resina	X(%) ^a	Y _F (%) ^b	Y _M (%) ^c
IRA-67		24,6	17,8
IRA-900		41,6	26,7
A-21		3,4	5,9
A-26		29,4	20,7

^a Conversión de sustrato, ^b Rendimiento a fructosa, ^c Rendimiento a Manosa

Figura 1- Reusabilidad de IRA-900 en diferentes medios de reacción



Agradecimientos- Este proyecto ha recibido financiación de la empresa 'Bio Based Industries Join Undertaking' (JU) bajo el marco del programa de investigación e innovación Horizonte 2020 de la Unión Europea en virtud del acuerdo de subvención No 101023202

06- Direct Synthesis Of Acetone By Tandem Carbonylation-Ketonization On A Multifunctional Zeolite-Based Composite Catalyst.

Andrés E., Henao W., Farpón M.G., Prieto G.

Instituto de Tecnología Química, Valencia, España

*e-mail: prieto@itq.upv.es

Acetone is an important solvent and chemical intermediate for the production of acrylates and bisphenol-A, and a precursor for carbonates and epoxy resins. The acetone industrial manufacturing process involves a first alkylation step using oil-derived benzene and propylene, and produces equimolar amounts of phenol and acetone. The economics of acetone production through this method is, therefore, strongly connected to phenol market and propylene availability. Alternatively, synthesis gas, i.e. a mixture of carbon monoxide (CO), hydrogen (H₂) and, in certain cases, also carbon dioxide (CO₂), and its direct C₁ derivatives (methanol, DME), represent an attractive carbon source for the production of commodity chemicals. However, the selective chain propagation from C₁ building blocks to specifically C₃ compounds remains an important challenge for catalysis. Here we report how the tandem integration of the reaction of carbonylation of methoxy compounds (DME) with CO, with subsequent ketonization of the corresponding C₂ carboxylic intermediate products on a zeolite-based composite catalyst provides a novel and alternative route for the direct synthesis of acetone from C₁ building blocks. A high selectivity is achieved directly from DME/syngas mixtures on a multifunctional catalyst incorporating two zeolite structures highly effective for DME carbonylation and methyl acetate hydrolysis, respectively, in the tandem system. Zeolites with MOR, FER and ETL structures, with SiO₂/Al₂O₃ 1120, have been applied as carbonylation functionalities. The Brønsted acidic form of the zeolites was modified by incorporation of silver [molar Ag/Al=0.6]. CeO₂-based mixed oxides, and composites thereof with nanocrystalline FER zeolite (SiO₂/Al₂O₃ 1126) have been selected as ketonization functionalities. The different catalytic functionalities have been integrated at various relative amounts and spatial intimacies 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/H₂/Ar [vol%] composition [H₂/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 under N₂ flow for 3 h. The reactor's effluent was depressurized and analyzed periodically in an Agilent 7890B GC.

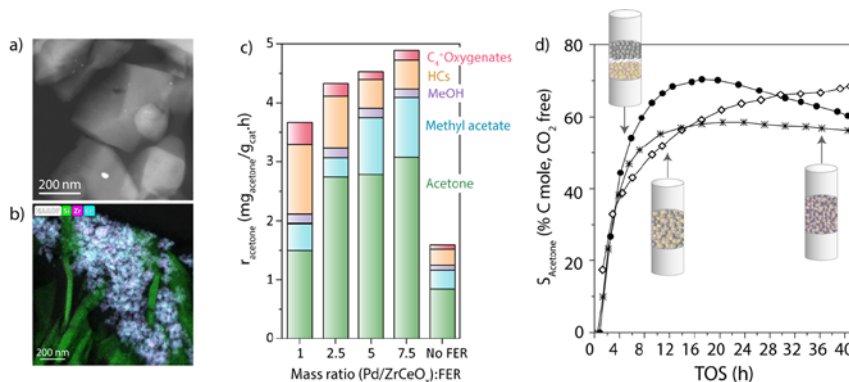


Figure 1. a) HAADF-STEM micrograph of the carbonylation component, Ag-MOR, b) STEM-EDS compositional map for the ketonization FER-Pd/ZrCeO_x composite functionality: Si (green), Zr (pink) and Ce (blue), c) Acetone-time-yield [overall bar height] and product distribution (%C) for different Pd/ZrCeO_x:FER ratios in the ketonization catalyst, at 35 h TOS, d) Selectivity (%C) to acetone versus time on stream (TOS) for different spatial arrangements of carbonylation and ketonization functionalities. Selectivities are reported in a CO₂-free basis [CO₂ % in C mole reaches values in the range 20-30 %C, for TOS between 5-40 hours]

The proposed tandem integration leads to the single-pass production of acetone. Major side products are methyl acetate and methanol. A reaction temperature of 548 K led to the best performance and was selected for catalyst optimization. The role of the different components in the ketonization composite has been studied by combining different relative amounts of Pd/ZrCeO_x and nanocrystalline FER zeolite. Integration of nanocrystalline FER zeolite with the Pd/ZrCeO_x led to a significant increase of the

acetone time-yield, which is ascribed to the fact that the initial ester hydrolysis is rate-determining for the ketonization reaction (Figure 1c). Lower Pd/ZrCeO₂:FER ratios, which correspond to higher excess of the FER zeolite component, decreased the overall mass-specific acetone yield favouring hydrocarbon side-products. The spatial intimacy between the carbonylation and ketonization functionalities influences the catalytic performance (Figure 1d). Intermediate spatial proximity (hundreds of μm distance), achieved by direct blending of catalyst microparticles in a single packed bed, led to optimal performance. Remarkably, under optimized conditions, essentially full DME conversion (>95%) alongside 65-70 %C selectivity to acetone (CO₂-free basis) could be sustained for at least 240 h on stream.

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

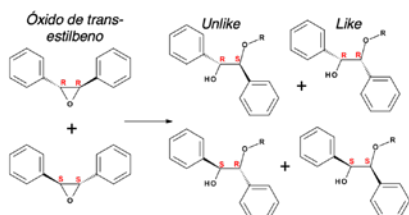
CATÁLISIS HETEROGÉNEA Y HOMOGÉNEA

07- Actividad Catalítica Asimétrica De GTM-3, Un Nuevo Catalizador Zeolítico Quiral Enantioselectivo.

De La Serna Valdés R., Pérez Pariente J., Gómez-Hortigüela Sáinz L.
 Instituto de Catálisis y Petroleoquímica CP-CSIC, Madrid, España

Email: ramon.serna@csic.es

Desde el descubrimiento de la existencia de zeolitas quirales con canales helicoidales, la inducción de quiralidad en estos materiales microporosos ha constituido un gran reto en la ciencia de estos materiales. Tras el descubrimiento del polimorfo A quiral de la zeolita Beta, se han obtenido varias estructuras zeolíticas quirales, aunque generalmente se han obtenido en su forma racémica. Recientemente, en nuestro grupo, al estudiar el uso de efedrina y pseudoefedrina como precursores quirales para construir agentes directores de estructura inductores de quiralidad, descubrimos que usando hidróxido de (1S,2S) ó (1R,2R)-N,N-etilmetilpseudofedrina (EMPS) se obtenía un material zeolítico (GTM-3) con estructura -ITV, que es una estructura quiral con poros helicoidales.



Esquema 1. Apertura del óxido de trans-estilbena con alcoholes (R-OH) de diferentes tamaños (R= Et, But, Hex, Oct). Las moléculas en columna son enantiómeros.

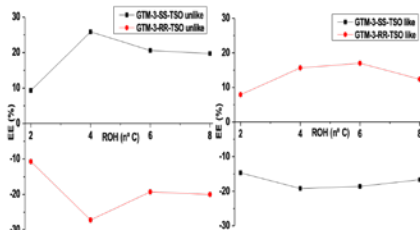


Figura 1. Exceso enantiomérico de los productos "unlike" (RS/SR) (izquierda) y "like" (RR/SS) (derecha) para la reacción de apertura del óxido de trans-estilbena en función del número de carbonos del alcohol usado como nucleófilo, usando SS-GTM-3 (líneas negras) o RR-GTM-3 (líneas rojas).

Estudios de cristalización enantioselectiva y actividad catalítica asimétrica demostraron que este material estaba enriquecido en uno de los dos polimorfos enantioméricos posibles. Esta zeolita tiene un elevado potencial de aplicación, ya que posee poros extra-grandes de 19 Å lo que, unido a su estructura quiral enantio-enriquecida, posibilita el procesado a través de reacciones catalíticas asimétricas de compuestos quirales de gran tamaño, aportando un gran interés en la industria farmacéutica. Con el objetivo de analizar la viabilidad de esta nueva zeolita quiral para llevar a cabo reacciones de catálisis enantioselectiva, se ha realizado el estudio de la apertura del óxido de trans-estilbena y el óxido de estireno con alcoholes lineales de diferentes longitudes de cadena (etanol, 1-butanol, 1-hexanol y 1-octanol), tratando de demostrar la transferencia de quiralidad de la zeolita a un proceso catalítico orgánico. La reacción catalítica se llevó a cabo con 20% en peso de catalizador en proporción al epóxido correspondiente, y una concentración de epóxido de 10 mg/ml, usando como disolvente los mismos alcoholes con los que se produce la reacción de apertura. Según el mecanismo de la reacción, se pueden producir dos pares de productos diastereoméricos, cada uno con su par enantiomérico, productos unlike [(R,S) y (S,R)] o productos like [(S,S) y (R,R)] (Esquema 1). En la reacción con el epóxido de menor tamaño, el óxido de estireno, aunque se demostró una actividad catalítica alta, no se observó ningún exceso enantiomérico independientemente del alcohol usado. Por el contrario, se encontraron resultados mucho más prometedores para la reacción del epóxido de mayor tamaño, el óxido de trans-estilbena con los diferentes alcoholes. Los resultados mostraron que para los productos unlike, se obtuvo un ee de en torno al 10% para la apertura con etanol, que aumentó notablemente alcanzando el valor máximo de en torno al 27% para butanol, y descendiendo de nuevo a en torno al 20% para hexanol y octanol. En cuanto a los productos like, el patrón cambia ligeramente, observando valores de ee en torno al 10% para la reacción con etanol, pero obteniendo los valores máximos en las reacciones con butanol y hexanol, de en torno al 20%. Estos resultados demuestran que se ha de producir un ajuste de la dimensión quiral de la estructura zeolítica con el proceso catalítico asimétrico en cuestión, que en este caso se optimiza en el caso de la reacción del óxido de trans-estilbena con butanol, obteniendo una elevada actividad enantioselectiva del catalizador GTM-3.

Agradecimientos: Este trabajo ha sido financiado por MCIN/AEI/10.13039/501100011033, España a través del proyecto PID2019-107968RB-I00, RS agradece al MCIN/AEI por el contrato predoctoral [PID2019-107968RB-I00]

08- Zeolites As Solid Catalysts For Acetic Acid Sustainable Production: Influence Of Temperature, Cation Exchange, And Active Sites.

Luque Álvarez L.A.^{1,2}, Torres Sempere G.^{1,2}, Bobadilla Baladrón L.F.^{1,2}, Romero Sarría F.², Odriozola Gordón J.A.^{1,2}

1. Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla, Sevilla, España 2. Universidad de Sevilla, Sevilla, España

Corresponding author: llvarez@us.es

Currently, the industrial production of acetic acid reaches 10 million tons per year, being a building block mainly used to produce vinyl acetate, acetic anhydride, and acetic acid esters for their use in the textile industry for polyester production, in plastics industry for terephthalate production, in food and beverage industry or even in the construction and automobilist sector to produce polymers, adhesives, paints and coatings. For more than 50 years, methanol carbonylation reaction to produce acetic acid has been carried out industrially through Monsanto and BP Cativa™ processes by using homogeneous noble metal-based catalysts (Rh and Ir) and an alkyl halide (CH_3I) as a promoter agent. The 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 as mordenite-type zeolites doped with Cu are very promising catalysts for carbonylation reactions for being low-cost aluminosilicates with adequate porous structure for this reaction, showing advantages such as easy separation from products and their ability of regeneration. Herein, we have studied the influence of calcination temperature in the cation exchange efficiency and its correlation with catalytic efficiency. In that way, a series of Cu-MOR calcined at 600 and 440 °C were prepared from a commercial $\text{NH}_4\text{-MOR}$ and compared with a Cu-exchanged but non calcined mordenite, performing a detailed mechanistic study of the methanol carbonylation reaction under operando conditions via FTIR/MS (figure 1), studying the cation exchange capacity $\text{H}^+\text{Cu} / \text{NH}_4^+\text{Cu}$ and thus active sites in the different cavities of the solid. Results suggest that NH_4^+Cu is favoured towards H^+Cu and that Cu is preferentially placed in the 8-MR cavities of the solid. It has been established that when the reaction takes place in those cavities the catalyst is more stable since deactivation is favoured in the 12-MR cavities so, considering that by modifying the calcination temperature the Cu distribution in the zeolite is different, we can get to a catalyst where the location of Brønsted and Lewis acid sites is perfectly determined.

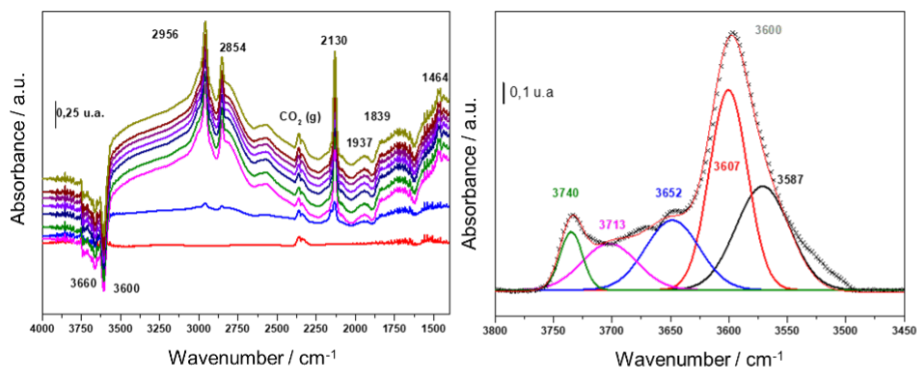


Figure 1. Preliminary results of the operando FTIR/MS study of methanol carbonylation reaction over Cu-H-MOR-440 catalyst. The reaction was performed during 50 min at 200 °C

09- Study Of The Epoxidation And Dehydrogenation Of Allylic Alcohols: Heterogenization Of The VO₂ Acac₂ Catalyst In A Metal-Organic Framework.

Bilán Artigado C., Leyva Pérez A., Oliver Meseguer J.

Instituto de Tecnología Química, Valencia, España

cribiar@upvnet.upv.es.

In this study, we have observed the selectivity of allylic alcohols in homogenous phase (VO(acac)₂/TBHP) towards the epoxidation or dehydrogenation reactions, which is subtly controlled by the substituents around the allylic alcohol functionalities (Figure 1).

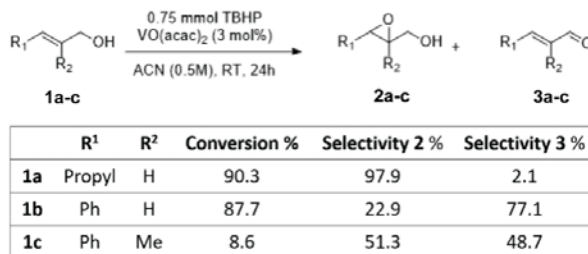


Figure 1: Reaction scheme for allylic alcohol epoxidation/dehydrogenation of aliphatic 1a, aromatic 1b, and both aliphatic and aromatic allylic alcohol 1c. ACN: acetonitrile.

Moreover, the allylic alcohol epoxidation and dehydrogenation reaction is distinguished when VO(acac)₂ is used in solution or anchored in a metal organic framework, VO(acac)₂(H₂O)₂@4 (Figure 2).

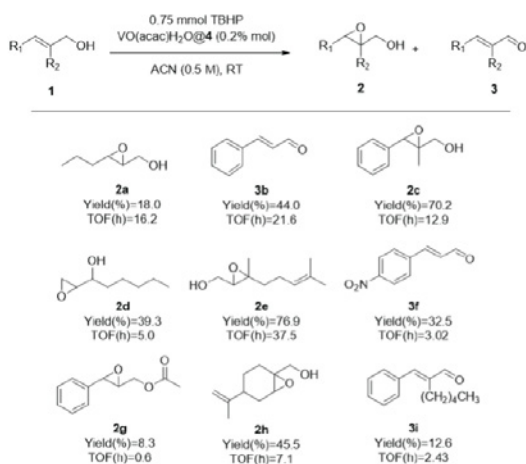


Figure 2: Scope of the reaction using VO(acac)₂(H₂O)₂@4 as a catalyst

The chemical mechanism depends on the electronic profile of alkene substituents when the vanadyl complex is used in homogeneous phase. However, confinement effects imparted by MOF take advantage of the steric constraints induced by the solid network on the catalyst, allowing to gain some control on the chemoselectivity of the reaction toward the dehydrogenation product. These studies are representative of the change in reactivity imparted by a well-defined structured solid in organometallic catalysts, and expand the study of vanadium catalyst within MOFs channels.

010- Metal-Oxide Support Design For Rhodium Single-Atom Catalysts Towards Selective Ethylene Gas-Phase Hydroformylation.

Farpón M.G.¹, Henao W.¹, Plessow P.N.², Andrés E.¹, Concepción P.¹, Arenal R.³, Agostini G.⁴, Studt F.², Prieto G.¹

1. ITQ Instituto de Tecnología Química, Universitat Politècnica de València-Consejo Superior de Investigaciones CientíficasUPV-CSIC, Av. Los Naranjos s/n, Valencia, España **2.** Karlsruhe Institute of TechnologyKIT Hermann-von-Helmholtz Platz, Eggenstein-Leopoldshafen, Alemania **3.** Instituto de Ciencias de Materiales de Aragón, CSIC-Universidad de Zaragoza, Pedro Cerbuna, Zaragoza, España **4.** ALBA Synchrotron Light Source Carrer de la Llum, Cerdanyola del Vallès, Barcelona, España

*E-mail: prieto@itq.upv.es

Olefin hydroformylation (HF) is a reaction of major relevance for the synthesis of oxygenates. The process is currently run industrially employing Co or Rh-based molecular catalysts in solution. Attempts to immobilize HF-active sites onto solid catalysts has hitherto faced poorer activities and, foremost, lower selectivities compared to the molecular benchmark catalysts. Recently, single atom catalysts (SACs) have been proposed as an alternative to bridge the gap between homogeneous and heterogeneous catalysis. Metal leaching phenomena in slurry-phase processes prompts research interest in the development of gas-solid HF processes, particularly relevant to oxo-functionalize volatile, light olefins (C_2 - C_3). In this work, we have studied the influence of the nature of the support on the performance of atomically dispersed Rh species as catalysts for the gas-phase ethylene HF. A series of Rh_x/MO_2 ($1.0 Rh_{atom} nm^{-2}$, where M=Ce, Zr and Sn) SACs has been synthesized via oxidative Rh dispersion. A polynuclear reference Rh_x/SiO_2 ($0.4 Rh_{atom} nm^{-2}$) catalyst has been synthesized via wet impregnation and calcination at 823 K. The catalysts were characterized via EM, XRD, and in situ XAS a.o. HF tests were performed in a 7.8 mm SS reactor at 20 bar ($CO:H_2$: Ethylene 1:1:1) in the temperature range of 383-503 K.

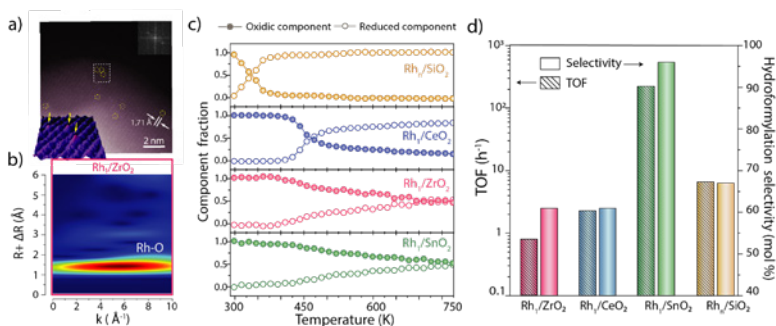


Figure 1. Cs-HAADF-STEM micrograph (a) and Continuous Cauchy Wavelet Transform (CCWT) of the EXAFS function for as-prepared Rh_x/ZrO_2 . c) Evolution of the oxidic/reduced compounds with temperature as determined by LCA of the T-resolved XANES-TPR experiments. d) Maximum TOF and HF selectivities for the series of Rh-supported catalysts, at 20 bar and 423 K.

EM and XAS results confirmed the atomic dispersion of the Rh species within all oxides, except for SiO_2 (example for Rh_x/ZrO_2 in Fig 1.a and b). In situ TPR-XANES experiments have been performed to study the stability of the Rh species against reductive agglomeration under reducing conditions (20 % vol H_2 up to 773 K) as a function of the metal oxide support (Fig 1.c). The lowest onset temperature for reductive agglomeration has been observed for Rh_x/SiO_2 , while it increased in the order $Rh_x/CeO_2 < Rh_x/ZrO_2 < Rh_x/SnO_2$ for the series of SACs. These results highlight the pivotal role that the nature of the support plays in the stabilization of monoatomic Rh species. Gas-phase ethylene HF tests (Fig 1.d) revealed TOF $< 4 h^{-1}$ and selectivities $< 70 mol\%$ for Rh_1/CeO_2 , Rh_1/ZrO_2 and Rh_1/SiO_2 , which fall in the range of previously observed performances for oxide-supported Rh-based catalysts. In contrast, Rh_1/SnO_2 achieved a TOF of $225 h^{-1}$ alongside a HF selectivity $> 95 mol\%$, values which are comparable to those hitherto exclusive for homogeneous catalysis HF processes. Further in situ spectroscopic characterizations and first-principles DFT calcu-



lations associate the unique performance of Rh_1/SnO_2 to the energetically facile formation of oxygen vacancies on the SnO_2 oxide support, which results in Rh centers showing direct environments which resemble the coordination flexibility typical of the molecular complexes in solution. The unprecedented catalytic performances attained underscore the importance of adjusting the direct coordination environment in oxide-supported SACs to effectively bridge the realms of homogenous and heterogeneous catalysis.

Acknowledgements: ERC-CoG-864195, FPU17/04701 & ALBA (CLAESSBL22 Exp 2020024197, IH-2021085234)

Lunes, 11 de julio - Comunicaciones Flash-Oral

PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES

F1- Hybrid Organic-Inorganic SiO₂ Nanoparticles With Associated Functionality. Synthesis, Characterization, And Application In HMF Obtention.

Coloma Molina A., Velyt A., Díaz Morales U.

Instituto de Tecnología QuímicaUPV-CSIC, Valencia,

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 °C 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.

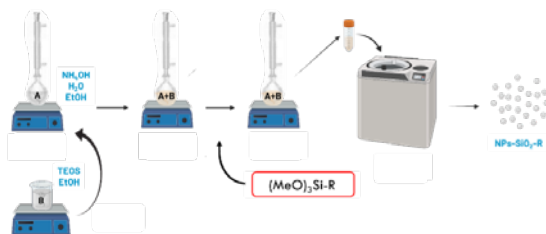
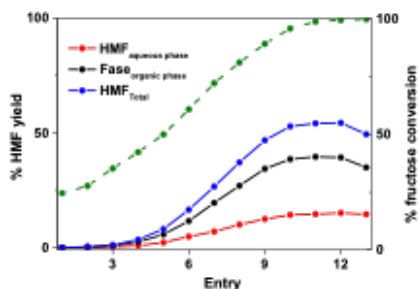


Figure 1. Stöber method scheme and conditions used for nanoparticles synthesis and functionalization



Entry	Reaction conditions	Entry	Reaction conditions
1	100°C 2 min	8	150°C 11 min
2	120 °C 2 min	9	160°C 10 min
3	120°C 4 min	10	170°C 5 min
4	130 °C 2 min	11	180°C 3 min
5	140°C 1.5min	12	180°C 5 min
6	150°C 1.5min	13	190°C 5 min
7	150°C 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.

F2 - Development And Commissioning Of New Capillary Flow Cell For In-Situ/Operando Synchrotron XAS-XRD Catalytic Studies Under Relevant Reaction Conditions.

Torregrosa Gomis E.¹, Henao Sierra W.¹, Hernández Fenollosa J.¹, Oña Burgos P.¹, Agostini G.², Rey García F.¹, Prieto González G.¹

1. Instituto de Tecnología QuímicaUPV-CSIC, Valencia, España 2. ALBA-CELLS Synchrotron Light Facility, Cerdanyola Del Vallés, España

* prieto@itq.upv.es

Addressing structure-activity correlations of solid catalysts under operando conditions is essential to attain a better fundamental understanding of the reaction mechanisms on which to base a rational design of competitive industrial catalysts. Synchrotron radiation X-ray absorption (XAS) and diffraction (XRD) techniques allow such studies, the challenge being to mimic the typical operation conditions (i.e. temperature, pressure) and gas-solid hydrodynamics of flow reactors during spectroscopic studies. A capillary flow cell has been developed and installed at the new NOTOS beamline station of the ALBA synchrotron facility (Figure 1a,b) for quasi-simultaneous, in situ and operando XAS/XRD measurements. This versatile cell enables studies under realistic gas-solid operation conditions (up to 20 bar and 600 °C), 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 $\varnothing 1.0 \pm 0.1$ 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. 22 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 \cdot min⁻¹ and 0.17-8.5 mL \cdot min⁻¹, respectively. An additional bypass line is connected along with a programmable 6-way valve that allows pulse dosing of gaseous reactants of interest through exchangeable μL -loops (Figure 1c). The catalyst sample (100–200 μm) is loaded into the capillary and packed within quartz wool plugs. The cell delivers excellent pressure control under flow conditions (Figure 1d). The catalyst is heated by a hot air blower (Mistral System 230 V/3400 W, Leister®). Temperature gradient is limited to ± 5 °C within the catalyst bed (Figure 1e). A high-speed axial spinning capability (>60 rpm) is implemented to minimize preferential orientation effects in XRD measurements.

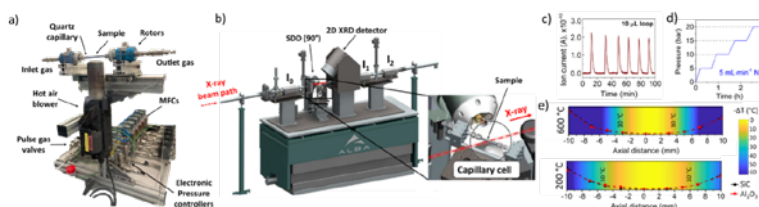


Figure 1. a) Capillary cell setup including a fully automated gas feeding system and a hot air blower. b) Scheme of the capillary cell assembled in the multipurpose (XAS/XRD) NOTOS beamline station of the ALBA synchrotron facility (under commissioning). c) Pulse dosing of 99%Ar/ O_2 (10 μL) with N_2 carrier (5mL/min) as a baseline carrier gas at P_{atm} , 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 Al_2O_3 ($d_p=300$ μm) as example packed-bed materials having different thermal conductivity, 60-120 W \cdot m⁻¹·K⁻¹ @25 °C and 26-35 W \cdot m⁻¹·K⁻¹ @20 °C, respectively.

After the off-line commissioning of the cell, where different operation conditions (i.e. pressure, temperature, capillary spinning rate) were assed under inert and reaction (CO_2 hydrogenation to methanol) conditions, the system has been integrated into the ALBA synchrotron facilities. In this final step, on-line tests involved the tracking of short- and long-range atomic ordering in Co catalysts as a function of temperature under flow of different gases. We thus demonstrate that the capillary cell can operate as a conventional fixed-bed micro-reactor within a pressure and temperature range of significance for many catalytic and chemical processes, while simultaneously allowing in-situ/operando synchrotron radiation XAS/XRD characterization of solid materials. A new cell prototype, with fully heat-traced gas paths, and thus lacking axial spinning functions, is being developed for XAS studies during catalytic processes prone to produce condensable products. The novel capillary cell systems provide the means for a future better understanding of the chemical and structural properties of heterogeneous catalysts at a fundamental level.



Acknowledgements: Funding by the Spanish Ministry of Innovation through project PTI+ TRE2102005 is gratefully acknowledged. The second prototype is developed with support from the Interdisciplinary Thematic Platform Transición Energética Sostenible (PTI-TRANSENER+) as part of the CSIC program for the Spanish Recovery, Transformation and Resilience Plan funded by the Recovery and Resilience Facility of the European Union, established by the Regulation (EU) 2020/2094.

F3 - Supported Multimetallic Oxo-Clusters As Solid Catalysts For Alkane Oxidative Dehydrogenation.

Henao W.¹, Gutiérrez Tarrío S.¹, Agostini G.², Oña Burgos P.¹, Prieto G.¹

1. ITQ Instituto de Tecnología QuímicaUPV-CSIC, Valencia, España 2. ALBA-CELLS Synchrotron Light Facility, Barcelona, España

E-mail: pasoabur@itq.upv.es, prieto@itq.upv.es

The development of new-fashioned catalysts able to unlock the valorization of carbon resources alternative to crude oil into fuels and chemical platforms has been extensively pursued over the past decades. Supported subnanometric metal clusters bearing precise oxidation state and nuclearity have been shown to provide outstanding performance in various catalytic processes compared to their bulk analogs, as they give access to unusual electronic properties that favor reactant activation under milder operating conditions. However, one major challenge lays in the control of their nuclearity during the activation step. Herein, we have developed a versatile method to obtain well-defined molecular clusters of $[\text{Co}_2\text{O}_2]_{\text{L}_n}$, $[\text{MnCo}_2\text{O}_2]_{\text{L}_n}$, and $[\text{Ru}(\text{O})\text{Co}_2\text{O}_2]_{\text{L}_n}$ with a cubane geometry (Fig 1a). These organometallic complexes were dispersed and stabilized within a silica matrix of tailored porosity via a sol-gel route at room temperature and neutral pH. The obtained $[\text{M}]\text{CoOx}]_{\text{L}_n}@\text{SiO}_2$ ($\text{M}=\text{Co}^{\text{II}}$, Mn^{IV} , Ru^{IV}) composite materials were activated under oxidative thermal treatment in air to decompose the protective organic ligands (L_n), a process which occurred at a temperature of ca. 325 °C, as monitored by TGA and in situ XAS experiments.

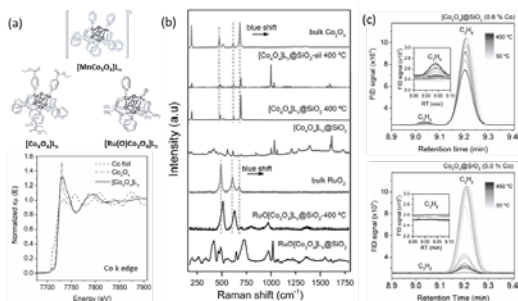


Figure 1. (a) Top: Schematic representation of the molecular precursor for the multimetallic oxo-clusters $[\text{M}]\text{CoOx}]_{\text{L}_n}@\text{SiO}_2$ ($\text{M}=\text{Co}^{\text{II}}$, Mn^{IV} , Ru^{IV}); bottom: XANES spectra collected at the Co k edge of the $[\text{Co}_2\text{O}_2]_{\text{L}_n}$ precursor. (b) Raman spectra of the immobilized clusters measured before and after oxidative thermal activation. (c) Temperature-resolved chromatograms collected during the oxidative dehydrogenation of propane by using O_2 as an oxidant ($\text{C}_3\text{H}_8/\text{O}_2 = 0.6$) and the monometallic $[\text{Co}_2\text{O}_2]_{\text{L}_n}$ cluster (top) or a small nanometric ($< 2\text{nm}$) Co_3O_4 crystals supported on SiO_2 (bottom) as catalysts.

Raman spectroscopy studies demonstrated the evolution of the pristine structure of the $[\text{Co}_2\text{O}_2]_{\text{L}_n}$ clusters towards the formation of a spinel-like Co_3O_4 structure (Fig 1b). XRD analysis suggests that the size of these Co_3O_4 crystals is below the instrumental detection limit ($< 2\text{nm}$), while the substitution of one Co atom by Ru led to metal segregation and large aggregates of RuO_2 [43 nm, Scherrer' crystallite size]. As a strategy to prevent the formation of metal silicates during the oxidative de-ligation of the oxo-clusters, thermally stable surface silanol groups were grafted prior to thermal activation. Remarkably, the de-ligated $[\text{Co}_2\text{O}_2]_{\text{L}_n}$ clusters were active for the oxidative dehydrogenation of propane to propylene (Fig 1c). In stark contrast, bulkier Co_3O_4 spinel nanocrystals on a benchmark $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ catalyst prepared by impregnation with Co (II) nitrate precursor, led exclusively to full oxidation of propane to CO_2 in the same temperature range. In this regard, changes in the nuclearity of metal oxo-clusters as a function of factors such as (i) cluster composition, (ii) activation temperature and (iii) surface functionalization of the SiO_2 matrix are addressed in this contribution, as the bases for a rational design of atomically-precise, sub-nanometric metal oxo-cluster catalysts. The developed nanomaterials show promise as catalysts for the oxidative dehydrogenation of short-chain alkanes, which are abundant components of unconventional feedstocks such as shale gas, thereby contributing to opening new routes towards important platform chemicals from oil-alternative resources.

Acknowledgments: This supported by the project RTI2018-096399-A-I00 funded by MCIN/AEI/10.13039/501100011033 and by "ERDF A way of making Europe". ALBA is gratefully acknowledged for the allocation of beamtime.

F4- Síntesis De Catalizadores De Oro Soportado Sobre óxidos De Cerio-Zirconio Mediante Control Termo-Cinético De Un Precursor Molecular Basado En La Dietilentriammina: Aplicación Para La Oxidación De CO.

Pérez Fernández I., Goma Jiménez D., Hungría Hernández A.B., Cauqui López M.Á., Calvino Gámez J.J., Castillo González C.E.

Universidad de Cádiz, Puerto Real, España

inmaculada.perezfernandez@uca.es

A día de hoy, la catálisis medioambiental tiene una elevada importancia, ya que es usada para eliminar y convertir numerosos contaminantes gaseosos. Dentro de ella, la catálisis heterogénea del oro ha atraído mucha atención desde el descubrimiento de su actividad para la conversión de CO en 1987. No obstante, el oro presenta graves problemas de sinterización y un elevado coste. Además, por razones de sostenibilidad, en los últimos años se ha intentado reducir la carga metálica tanto de metales nobles como de elementos de tierras raras en los catalizadores que se están sintetizando.

En este trabajo se han preparado soportes de óxido mixto de cerio-zirconio (CZO) y óxido mixto de cerio-zirconio al 10% m/m soportados sobre alúmina (10CZA). Estos soportes sirven para evitar la sinterización del oro, además de promocionar su actividad catalítica gracias a su capacidad de intercambio de oxígeno. El método empleado de síntesis es el de las microemulsiones inversas, que permite un elevado control de la composición y la obtención de partículas cristalinas de pequeño tamaño.

Para la síntesis de los catalizadores de oro a bajas cargas (0,5% m/m) se ha empleado un método de impregnación con control termodinámico de la disolución precursora, que permite favorecer las interacciones electrostáticas entre el soporte y la fase metálica y evitar la presencia de cloruros. Los restos del ligando orgánico en superficie fueron eliminados en una etapa posterior por tratamiento térmico. Los tres catalizadores sintetizados han sido ensayados para la reacción de oxidación de CO, considerada reacción modelo dentro de la catálisis heterogénea. Estos ensayos indicaron que los dos soportes basados en Ce-Zr, Au/CZO y Au/10CZA, presentaron comportamientos muy similares, alcanzándose en ambos casos conversiones cercanas al 100% entorno a los 300°C. Asimismo, la activación a 400°C de las muestras permitió una mejora de los comportamientos catalíticos, lo que sugiere un efecto inhibitor de los residuos del precursor que quedan retenidos sobre la superficie tras la activación a 250°. Los valores estimados de actividad por átomo metálico en superficie (TOFs) indican que tanto el soporte, como la temperatura de activación del catalizador ejercen una influencia decisiva sobre el comportamiento catalítico del Au. Por último, el comportamiento del catalizador Au/10CZA iguala o mejora las conversiones del Au/CZO, a pesar de tener un menor contenido tanto de metal noble como de lantánido. Representa, por tanto, una formulación que mejora el uso de ambas materias primas críticas. En la Tabla 1 se puede ver un resumen de los resultados obtenidos.

Tabla 1- Resumen de los resultados obtenidos. Carga metálica (% Au), Temperatura de activación (T° de activación), dispersión, conversión máxima de CO y temperatura a la que se da de los tres catalizadores activados a 250 y 400°C.

Catalizadores	% Au	T° de activación	% Dispersión	% Conversión máxima de CO	T° máximo conversión
250Au/Al	0,35	250°C	36,4	24,2	300°C
250Au/CZO	0,48		20,5	100,0	280°C
250Au/10CZA	0,39		36,5	99,0	298°C
400Au/Al	0,35	400°C	26,5	26,5	300°C
400Au/CZO	0,48		0,9	99,0	300°C
400Au/10CZA	0,39		23,0	92,8	300°C

Agradecimientos : Los autores agradecen el apoyo al Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades (PID2019-110018GA-I00, PID2020-113006-RB-I00) y a la instalación nacional ELECMI ICTS (División de Microscopía Electrónica, Universidad de Cádiz, DME-UCA) por su instrumentación. Este trabajo ha sido cofinanciado por el Programa Operacional 2014-2020 ERDF y por la Consejería de Transformación Economía, Industria, Conocimiento y Universidades de la Junta de Andalucía (FEDER-UCA18-106753).

CATÁLISIS HETEROGÉNEA Y HOMOGÉNEA

F5- Síntesis de catalizadores para la producción de Gamma-Valerolactona a partir de alcohol furfurílico.

Lázaro Ronco N., Ronda Leal M., Pineda Pineda A., Romer Reyes A.Á., Luque Álvarez De Sotomayor R.

Universidad de Córdoba, Córdoba, España

bt2laron@uco.es

Introducción

El incremento de uso de combustibles fósiles y su escasez ha creado la necesidad de buscar alternativas sostenibles con el medio ambiente. La biomasa lignocelulósica se presenta como una materia prima prometedora dado que a partir de sus tres componentes principales (celulosa, hemicelulosas y lignina) se pueden obtener compuestos de alto valor añadido interesantes para la industria como furanos y g-valerolactona (GVL) entre otros.

La obtención de GVL ha sido ampliamente estudiada, partiendo de diferentes sustratos y utilizando gran variedad de catalizadores. El alcohol furfurílico, que se puede obtener fácilmente a partir de furfural, tiene amplia aplicabilidad en la industria como materia prima para la producción de compuestos de alto valor añadido como la GVL. La producción de GVL a partir de FAL conlleva una secuencia de reacción multipaso que implica la necesidad de la síntesis y diseño de catalizadores con diversas características como capacidad de hidrogenar y una determinada acidez.

Metodología

En este trabajo, se ha llevado a cabo la síntesis de materiales Al-SBA-15 (Si/Al=20) mediante un método hidrotermal y la funcionalización de los mismos mediante molienda mecanoquímica siguiendo el protocolo descrito por Pineda y col. con Zr (Al/Zr=1) y 0,5% en peso de Au (0,5%Au-Al(Zr)-SBA-15) y Ru (0,5%Ru-Al(Zr)-SBA-15), respectivamente. Los materiales han sido caracterizados mediante diversas técnicas como difracción de rayos-X (DRX), porosimetría de adsorción-desorción de nitrógeno, espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X (XPS) y microscopía (TEM y SEM) entre otras. La actividad catalítica de los materiales sintetizados ha sido evaluada en la reacción de transformación de alcohol furfurílico en g-valerolactona utilizando 2-propanol como disolvente donador de hidrógeno empleando reactor asistido por Microondas (CEM Discover® 2.0) y en Flujo Continuo (Phoenix Flow reactor™, ThalesNano) optimizando diferentes parámetros de reacción como tiempo y temperatura. Las muestras han sido analizadas mediante cromatografía de gases acoplada a masas para identificar los compuestos obtenidos y la cuantificación de los mismos se ha llevado a cabo mediante cromatografía de gases.

Resultados

Los materiales presentan en el espectro de difracción los picos característicos a ZrO_2 en fase cúbica (PDF 5000038) y ortorrómbica (PDF 9009919), a su vez, es observable en el material de oro los picos de difracción característicos del Au en fase cúbica (PDF 9008463), esta presencia de Au^0 es confirmada mediante XPS. Las propiedades texturales de los materiales muestran unas áreas superficiales elevadas de torno a $423 \text{ m}^2/\text{g}$ en ambos materiales, siendo las demás propiedades texturales medidas muy similares entre ambas muestras demostrando la reproducibilidad del método de síntesis mediante molienda mecanoquímica.

El estudio de la actividad catalítica se realizó aplicando diferentes temperaturas (100, 150 y 200 °C) y tiempos de reacción (15, 30 y 60 minutos) utilizando ambos reactores descritos previamente. Las reacciones llevadas a cabo a 100 y 150 °C a todas las temperaturas de estudio muestran conversiones entorno a 70-98% sin mostrar selectividad a GVL. Al incrementar la temperatura a 200 °C se observa conversión completa con selectividad < 10% a tiempos de reacción 15 y 30 minutos. Las reacciones llevadas a cabo a 200 °C y 60 minutos presentan selectividad entre 20-41%. El material 0,5 % Au-Al(Zr)-SBA-15 es el que mejor selectividad proporciona con valores de 41 % utilizando reactor microondas y 30 % en flujo continuo. Se observa la presencia de angélicas y levulinato de isopropilo como subproductos de reacción, siendo estos intermedios de reacción que pueden ser transformados en GVL tras la optimización de la composición del catalizador

Agradecimientos

Noelia Lázaro agradece al MINECO por el contrato FPI (REF PRE2020-092844) asociado al proyecto PID2019109953GBI00.

F6- Microesferas de Sílice recubiertas con Hidrotalcita como catalizadores de la oxidación de Baeyer-Villiger.

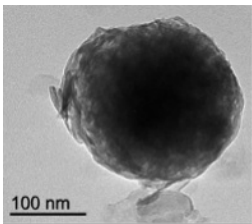
Cosano Hidalgo D., Esquivel Merino D., Romero Salguero F.J., Jiménez Sanchidrián C., Ruiz Arrebola J.R.

Universidad de Córdoba, Córdoba, España

q92cohid@uco.es

En este trabajo se sintetizaron composites basados en microesferas de sílice recubiertas con hidrotalcita de Mg/Al (denominadas $\text{SiO}_2\text{@HT}$). Los composites se caracterizaron utilizando varias técnicas instrumentales como las microscopías electrónicas de barrido y transmisión, espectroscopia micro-Raman, difracción de rayos X, resonancia magnética nuclear y espectroscopia fotoelectrónica de rayos X. Este material fue utilizado como catalizador en la reacción de oxidación de Baeyer-Villiger de cetonas empleando como oxidante peróxido de hidrógeno al 30% y un nitrilo. Se optimizó la temperatura de reacción (40, 55, 70 y 90 °C) obteniendo los mejores resultados catalíticos a 90 °C. Además, utilizamos varios nitrilos, y el benzonitrilo demostró ser el más efectivo en el proceso estudiado. Finalmente, se realizó el proceso con distintos compuestos carbonílicos.

Las síntesis de los materiales han sido realizadas por el método de coprecipitación, mezclando cantidades apropiadas de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ en 200 mL de agua desionizada para obtener una relación final Mg/Al de 2. La mezcla fue añadida lentamente a una disolución de pH 9 a 60 °C, con agitación continua, en atmósfera inerte. El pH se mantuvo constante añadiendo la cantidad apropiada de NaOH 1M durante la precipitación. La suspensión así obtenida se mantuvo a 80 °C durante 24 h, transcurridas estas, fue filtrada y lavada con 2 L de agua desionizada. De manera similar se obtuvo el composite (fig. 1) con la salvedad de que ahora la solución de metales se agregó a una suspensión de 500 mg de microesferas de SiO_2 en 500 ml de agua desionizada, que se sonicó previamente durante 90 min para garantizar una dispersión completa de las microesferas. El tiempo de adición fue de 2 h a pH 9 a 60 °C bajo agitación vigorosa. Los sólidos resultantes se denominaron HT y $\text{SiO}_2\text{@HT}$, respectivamente. Los materiales se emplearon como catalizadores en la oxidación de Baeyer-Villiger. Las reacciones se realizaron a 90 °C en un matraz que contenía 0,006 mol de cetona, 0,049 mol de benzonitrilo, 0,05 mol de peróxido de hidrógeno (30%) y 0,10 g de catalizador. Los productos de la reacción se identificaron a partir de sus tiempos de retención medidos por un cromatógrafo de gases Varian con una columna capilar (VF-1MS, 15 m x 0,25 mm DI) y un detector de ionización de llama (FID). En la siguiente tabla se muestran los valores de conversión obtenidos para diferentes cetonas cíclicas.

	Ketone	Conversion [%]	Time [h]	K [10 ⁻³] (min ⁻¹)
 <p>Fig 1. TEM image for $\text{SiO}_2\text{@HT}$ composite</p>	Cyclohexanone	78	6	12.6
	Cyclopentanone	69	6	10.7
	Cycloheptanone	50	6	8.3
	Cyclooctanone	42	6	3.1
	2-Methylcyclohexanone	59	6	9.9
	3-Methylcyclohexanone	69	6	10.8
	4-Methylcyclohexanone	78	6	12.3
	4-Ethylcyclohexanone	54	6	6.4
	Carvone	51	6	5.2
	Camphor	82	6	12.7
	Adamantanone	99	6	13.1

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.

F7- Heterogeneous catalysis for the synthesis of carbon dots CdS from biomass source.

Rodríguez Carballo G.

Universidad de Málaga, Málaga, España

gabrielarc@uma.es

It has been evaluated the capacity of several phosphate-based acid catalysts of transition metals such as vanadium and niobium in the synthesis of carbon dots (CDs) via a hydrothermal process. For this purpose, two sources of carbohydrates have been used: commercial xylose and liquor of xylose obtained from the treatment of olive pits. Catalysts were characterized by means of NH_3 -TPD, DTA/TG, XRD and XPS. The reaction was carried out at 180 °C and reaction time was varied between 2 and 4h. The properties and characteristics of CDs nanoparticles were analysed confirming the existence of such nanoparticles irrespective the carbohydrate source. In terms of CDs quality, both syntheses produced comparable results. At the same time, N doped CDs with enhanced fluorescence were also synthesized following a kindred hydrothermal process and the photocatalytic activity was studied. With the aim of evaluating the environmental impact of the synthesis from commercial xylose versus the synthesis from biomass, a Life Cycle Assessment (LCA) analysis was carried out for both syntheses. It showed that the most sustainable synthesis route is the one that uses commercial xylose as carbonaceous feedstock. Furthermore, while electricity is the main contributor to all impact categories in both synthesis routes, the main differences that determine their relative sustainability are associated with the identity of the carbon precursor.

TEM images show homogeneous quasi spherical nanoparticles whose size range varied from 3.5 to 6 nm. It was observed (Figure 1) that a major density of nanoparticles was obtained when VOPO_4 catalyst was used for a reaction time of 4h. For further confirmation of the presence of CDs, the graphitic lattice was identified in HRTEM images and the measurement of the spacing gave out a value of 0.314 nm (Figure 2).

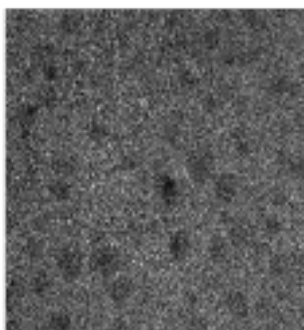


Figure 1. TEM image of CDs from sample VOPO_4 , 0.75 M xylose, 4h, 180°C

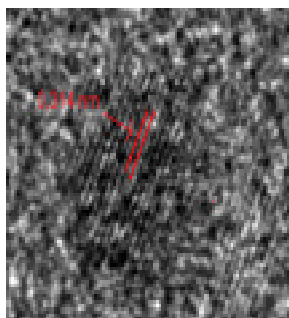


Figure 2. HRTEM image of CDs obtained using the VOPO_4 catalyst. Reaction conditions: 0.75 M of xylose, 4h of reaction and temperature of 180°C

Agradecimientos

The author is grateful for financial support from FEDER (European Union) funds (UMA18-FEDERJA-171 and UMA20-FEDERJA-88) and Junta de Andalucía (P20-0037).

CATÁLISIS MEDIOAMBIENTAL

F8- Nanopartículas NiO-CeO₂ Altamente Activas, Selectivas Y Estables Para La Metanación De CO₂.

Cárdenas Arenas A.¹, Cortés Soriano H.², Bailón García E.², Davó Quiñonero A.², Lozano Castelló D.², Bueno López A.²

1. Imperial College London, Londres, Reino Unido 2. Universidad de Alicante, San Vicente Del Raspeig,

l.cardenas-arenas@imperial.ac.uk

Introducción

La reacción de metanación de CO₂ permite utilizar la energía excedente para producir metano a partir de hidrógeno y CO₂. Debido a las limitaciones cinéticas generadas por la alta estabilidad de los gases de reacción se hace necesario el uso de catalizadores que lleven la reacción a valores prácticos a nivel industrial. Los catalizadores de NiO-CeO₂ se encuentran entre los catalizadores libres de metales nobles más activos para esta reacción. Se ha visto que para obtener una alta actividad catalítica y selectividad de los catalizadores de NiO-CeO₂ es necesario que haya una combinación eficiente de los dos tipos de sitios activos para la disociación del CO₂ en la interfase NiO-CeO₂ y para la disociación del H₂ en las partículas de Ni⁰. Las nanopartículas juegan un papel importante en aplicaciones catalíticas debido a su alta área superficial y la promoción de sitios más activos que promueven reacciones más rápidas. En este trabajo se ha sintetizado un catalizador basado en nanopartículas de NiO-CeO₂ (NiO-CeO₂-np), y sus propiedades catalíticas y estabilidad en condiciones de reacción han sido comparadas con otros catalizadores de NiO-CeO₂ de referencia, incluyendo un óxido mixto con la misma composición, pero preparado sin control del tamaño (NiO-CeO₂-US), un óxido mixto NiO-CeO₂ con estructura 3DOM preparado mediante impregnación de los precursores metálicos en una plantilla polimérica de PMMA (NiO-CeO₂-3DOM), y un catalizador obtenido depositando las nanopartículas NiO-CeO₂ sobre el soporte NiO-CeO₂-3DOM (NiO-CeO₂-np/NiO-CeO₂-3DOM).

Resultados

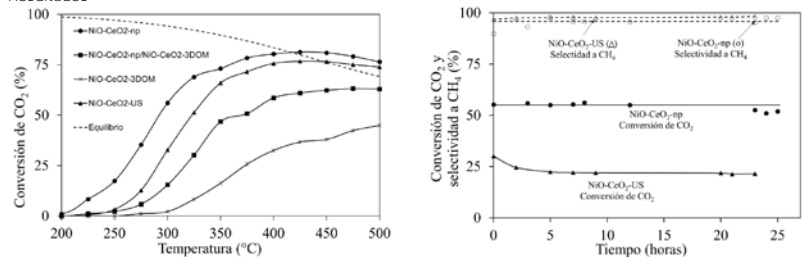


Figura 1. Conversión de CO₂ obtenida mediante ensayos catalíticos de metanación de CO₂.

Figura 2. Ensayos de estabilidad de los catalizadores NiO-CeO₂-np y NiO-CeO₂-US en metanación de CO₂ a 300 °C.

En los ensayos catalíticos (Figura 1) se observa que las nanopartículas NiO-CeO₂ (NiO-CeO₂-np) presentan una mayor actividad catalítica que los catalizadores con los que se ha comparado, incluyendo el catalizador de referencia NiO-CeO₂-US. Por ejemplo, a 275 °C el porcentaje de conversión de CO₂ del catalizador NiO-CeO₂-np es 3 veces mayor que el obtenido por el catalizador NiO-CeO₂-US, el cual es el segundo más activo. Además, los otros catalizadores empezaron la conversión de CO₂ a temperaturas más altas. Con el fin de evaluar la estabilidad de los catalizadores NiO-CeO₂-np y NiO-CeO₂-US se realizó un ensayo catalítico de larga duración a 300 °C (Figura 2) donde se evidencia que las nanopartículas NiO-CeO₂ mantienen la misma actividad catalítica y estabilidad durante las 25 horas de duración del ensayo, sin muestra de desactivación.

Conclusiones

La alta actividad catalítica del catalizador NiO-CeO₂-np podría estar relacionada, por una parte, con la alta superficie específica y tamaño de cristal pequeño, y, por otra parte, con la presencia de especies Ni-O-Ce altamente reducibles en la superficie de las nanopartículas.

Agradecimientos: Generalitat Valenciana [BE/FPI/2019/036, GRISOLIAP/2017/185, PROMETEO/2018/076 y APOSTD/2019/030], Mineco [CTQ2015-67597-C2-2-R], UE [FEDER].

F9- Catalytic Solutions For Biogas Reforming: Overcoming Coking And Sintering With Bimetallic Formulations.

Carrasco Ruiz S.¹, Zhang Q.², Gándara Loe J¹, Pastor Pérez L.¹, Odrizola Gordón J.A.^{1,2}, Bobadilla Baladrón L.F.¹, Ramírez Reina T.^{1,2}

1. Instituto de Ciencia de Materiales, Sevilla, España 2. Department of Chemical and Process Engineering, Guildford, Surrey, Reino Unido

scarrasco1@us.es

Biogas dry reforming is an appealing catalytic conversion route of greenhouse gases into added value syngas, which could be further upgraded to produce liquid fuels and added-value chemicals. However, the major drawbacks of this reaction are coking and active phase sintering that result in rapid catalysts deactivation. Herein, we have developed and evaluated the addition of a minimum amount of Rh in Ni-based catalyst, resulting in a highly stable bimetallic Ni-Rh catalyst supported on mixed CeO₂. As shown in Figure 1, the addition of small amounts of rhodium to nickel catalysts has a synergic Ni-Rh effect that improves catalytic stability at 650 °C, thus the conversions on the bimetallic catalyst remain almost constant over long-term runs while the monometallic catalyst suffers a significant activity drop showcasing its deactivation. Additionally, post-stability TPO experiments (Figure 2) showed the formation of three different carbonaceous species, an amorphous carbon [C_a], carbon nanofibers [C_β], and crystalline carbon [C_γ], the latter being the cause of deactivation as it is very thermally stable. Our results demonstrate that the monometallic systems nucleate greater concentration of carbon than the advanced bimetallic sample being carbon deposition favoured in the low-temperature range. Besides, with the stability test at 850 °C, the sintering of nickel particles can be also observed, with a remarkable increase on the Ni clusters size on the monometallic catalyst compared to the bimetallic which demonstrates a greater tolerance towards active phase agglomeration.

Overall, this is a commendable result that paves the way towards the design of low-temperature dry reforming units with significant reduction of energy consumption and process operation costs and will contribute to facilitate the transition towards greener industrial processes to produce low-carbon fuels and added value chemicals.

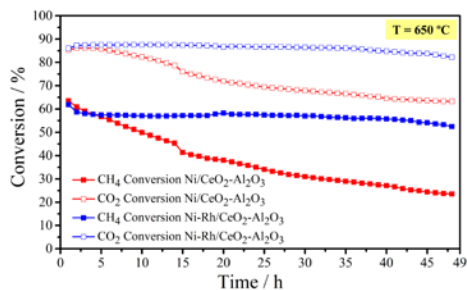


Figure 1. 650 °C stability test results

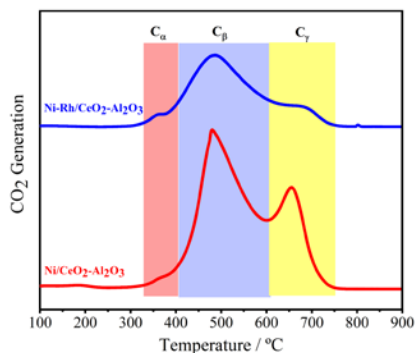


Figure 2. Post-stability TPO experiments

Agradecimientos

Financial support for this work was gathered from Spanish Ministry of Science and Innovation through the RYC2018-024387-I and PID2019-108502RJ-I00 projects. Sergio Carrasco would also like to acknowledge the Sociedad Española de Catálisis (SECAT) for his fellowship.

F10- Catalizadores Bimetálicos De Pd Y Co Para La Reacción De Deshidrogenación Del ácido Fórmico.

Ribota Peláez M.¹, Ivanova S.¹, Dominguez Leal M.I.¹, Martínez Tejada L.M.¹, Centeno Gallego M.A.²

1. Universidad de Sevilla, Sevilla, España 2. CSIC, Sevilla, España

maria.ribota@icmse.csic.es

Las crecientes restricciones en la emisión de gases de efecto invernadero, en particular CO₂, hacen necesario un cambio respecto al actual modelo energético. El hidrógeno y los compuestos que lo generan, conocidos como Liquid Organic Hydrogen Carriers (LOHC's), han despertado gran interés. Entre ellos se encuentra el ácido fórmico (FA), que en su estructura puede almacenar una gran cantidad de H₂ por molécula, el cual es liberado en procesos de deshidrogenación. Además, el CO₂ liberado puede ser rehidrogenado hasta FA, cerrando de este modo el ciclo, con cero emisiones de dióxido de carbono. Generalmente, los catalizadores que han demostrado ser activos en la reacción de deshidrogenación del FA (FAD) están basados en metales nobles (paladio, platino, oro o rutenio), altamente costosos y que pueden sufrir desactivación. Una opción para mejorar sus prestaciones catalíticas es la adición de un segundo metal, siendo preferible el uso de un metal de transición. Por ello, en este estudio se propone la modificación de catalizadores basados en paladio con cobalto, con la finalidad de establecer un efecto sinérgico entre ambos metales que permita reducir la concentración de paladio y haga el proceso más eficiente y económicamente más viable.

En este trabajo se han preparado dos series de catalizadores, una de ellas monometálica con diferente carga de paladio y otra bimetalica de paladio y cobalto al 5% (p/p) de contenido metálico y distintas relaciones molares. Los catalizadores se han sintetizado mediante la disolución en acetona de la cantidad adecuada de los acetatos de paladio Pd(CH₃COO)₂ y/o de cobalto Co(CH₃COO)₂·4H₂O y su posterior impregnación húmeda sobre 2 g de un carbón activo comercial (Darco), seguida de una reducción durante 2h a 300°C con un flujo de 100 mL/min de N₂/H₂ (1:1).

Estos catalizadores han sido caracterizados por análisis elemental, DRX, SEM, TEM y fisiorción de N₂. Finalmente, el estudio de la actividad catalítica para la reacción FAD se ha llevado a cabo en un reactor semi-continuo, acoplado a un cromatógrafo de gases para la medida de H₂ y a un medidor de CO₂ Vaisala. En un experimento típico, se utilizaron 100 mL de una disolución de FA (1M); una vez se alcanzó la temperatura del experimento (60 °C) se añadieron 100mg de catalizador. La mezcla de reacción se agitó vigorosamente durante 200 min. Los resultados de actividad catalítica para la reacción FAD se muestran en la Figura 1 representados como volumen de H₂ acumulado para los monometálicos de paladio (Figura 1. a) y para los catalizadores que contienen cobalto (Figura 1. b).

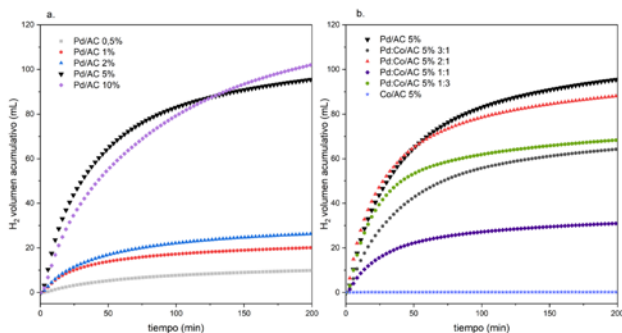


Figura 1. Volumen acumulado de H₂ en la reacción FAD con a) Pd/AC y b) Pd:Co/AC 5%.

Se puede observar que las cargas de paladio del 5% y 10% son las más activas para esta reacción, lográndose volúmenes de hidrógeno muy similares. La carga metálica del 5% ha sido seleccionada para la preparación de los bimetalicos variando la relación molar de los dos metales. Entre todas las relaciones Pd:Co estudiadas, la más prometedora fue la 2:1. Aunque muestra una menor producción de H₂, su menor contenido en paladio resulta en un mayor flujo de hidrógeno por mol de paladio, convirtiendo a este catalizador en el más eficiente.

F11- Catalizadores Ba_xMnO_3 Y $Ba_xMn_{0,7}Cu_{0,3}O_3$ Para La Oxidación De CO.

Díaz Verde Á., Torregrosa Rivero V., Illán Gómez M.J.

Universidad de Alicante, San Vicente Del Raspeig, Alicante, España

alvaro.diaz@ua.es

Los óxidos mixtos con estructura tipo perovskita (ABO_3) presentan propiedades catalíticas interesantes para el control de la contaminación atmosférica y, por ello, se consideran una posible alternativa al uso de catalizadores basados en metales nobles. En un estudio previo se concluyó que la perovskita $Ba_{0,7}MnO_3$ (B0,7M) era el catalizador más activo para la oxidación de CO de la serie de catalizadores Ba_xMnO_3 porque presenta la mayor cantidad de vacantes de oxígeno que parecen actuar como sitios activos. Por otra parte, el estudio de una serie de catalizadores $Cu/Ba_{0,7}MnO_3$ (% Cu = 4, 8 y 12 %) reveló que el Cu aportaba sitios activos adicionales cuando se incrementa la concentración de CO en la atmósfera de reacción desde 0,1 % hasta 1 % (en presencia del 1% de O_2) y, además, que la conversión de CO estaba menos afectada por la variación en la concentración de CO. Con el objetivo de aumentar la actividad catalítica de las perovskitas basadas en bario, manganeso y cobre 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 compara el efecto de la disminución del contenido en Ba de dos series de perovskitas $Ba_xMn_{0,7}Cu_{0,3}O_3$ (BMC y B0,7MC, para x = 1 y 0,7) y Ba_xMnO_3 (BM y B0,7M, para x = 1 y 0,7).

Materiales y métodos

Los catalizadores se sintetizaron utilizando el método sol-gel en medio acuoso utilizando $Ba[CH_3COO]_2$, $Mn(NO_3)_2 \cdot 4 H_2O$, $Cu(NO_3)_2 \cdot 3 H_2O$, ácido cítrico y amoníaco (y EDTA como agente quelante adicional en la serie Ba_xMnO_3). Posteriormente, 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 diferentes atmósferas de reacción: i) 0,1 % CO, 1 % O_2 en He, ii) 1 % CO, 1 % O_2 en He y iii) 1 % CO, 10 % O_2 en He.

Resultados y discusión

De los resultados de DRX se concluyó que: i) todos los óxidos mixtos de la serie Ba_xMnO_3 presentan la estructura tipo perovskita hexagonal y ii) en los sólidos de la serie $Ba_xMn_{0,7}Cu_{0,3}O_3$ al disminuir el contenido en Ba, se produce un cambio de la fase politipo de la perovskita estequiométrica BMC (que se forma por distorsión de la estructura hexagonal debido a la inserción del Cu), recuperándose la estructura hexagonal en B0,7MC. No obstante, los datos de XPS para este catalizador indican que el Cu se ha insertado en la red aunque, debido a la presencia de las vacantes de Ba, no genera el cambio estructural observado en la perovskita estequiométrica BMC. En la Figura 1 se presentan, como ejemplo, los perfiles de conversión de CO en función de la temperatura en la atmósfera de reacción compuesta por 0,1 % CO, 1 % O_2 en He. Se concluye que: i) todos los catalizadores son activos para la oxidación de CO y que ii) los catalizadores con menor contenido en Ba (B0,7M y B0,7MC) resultan ser más activos. La formación de defectos de oxígeno en superficie [datos en Tabla 1] en los catalizadores sin cobre y el aumento de la reducibilidad, en catalizadores con cobre [debido al efecto sinérgico Cu-Mn que permite la reducción del Mn(IV)/Mn(III) a menor temperatura], parecen justificar este aumento de actividad. Finalmente, la menor conversión mostrada por los catalizadores BMC y B0,7MC respecto a BM y B0,7M confirman que, en las condiciones de reacción, las especies de cobre no participan como sitios activos para la oxidación de CO y, además, parecen disminuir la quimisorción del CO en los sitios activos [defectos de oxígeno].

Catalizador	$O_{red}/(Ba+Mn)$	T máx reducción (°C)
BM	1,24	475
B0,7M	1,16	468
BMC	0,98	423
B0,7MC	1,11	288

Tabla 1. Caracterización de catalizadores (XPS y RTP- H_2).

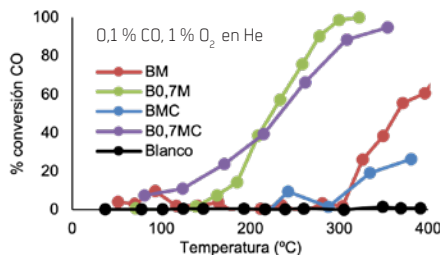


Figura 1. Conversión de CO en condiciones de RTP.

Agradecimientos: Los autores agradecen la financiación económica al Gobierno de España (MINCINN:Proyecto PID2019-105542RB-I00J), a la Unión Europea (Fondos FEDER) y a la Generalitat Valenciana (Proyecto Prometeo II 2018/076).

F12- MIL-100FeAs Catalyst For Cyclic Carbonate Production.

Delgado Marín J.J., Narciso Romero F.J., Ramos Fernández E.V.

Universidad de Alicante, San Vicente Del Raspeig, Alicante, España

jj.delgado@ua.es

Catalytic coupling of CO₂ with epoxides to form cyclic carbonates is one of the most efficient methods for CO₂ fixation. This reaction is energetically feasible because it does not require carbon reduction. The product of this reaction, the organic cyclic carbonates can be used as electrolytic elements of lithium batteries, monomers for polymerization and organic intermediates for medicines and fine chemicals. CO₂ cycloaddition is catalyzed by Lewis acid catalysts (usually homogeneous 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.

In this contexts, Metal-Organic Frameworks (MOFs) have emerged as a new class of catalyst 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. One of the six coordination sites of the iron atoms are coordinated with the guest molecules [see in the figure 1].

Some of these guest molecules can be partially removed,

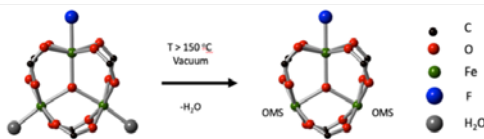


Figure 1. Activation of MIL-100(Fe) as catalyst.

creating the so-called Open Metal Sites (OMS) that have Lewis acid nature. MIL-100(Fe) is synthesized in the presence of fluorine. This fluorine can be strongly coordinate to the metal center and it is difficult to be removed [see in the figure 1], actually some authors have claimed that fluorine stabilized the cluster. In this work, we study how the presence of fluorine in the structure affects to the catalytic properties of MIL-100(Fe) and if the quantity of fluorine in the structure can be modified. Different synthesis of MIL-100(Fe) will be proved in the cycloaddition reaction.

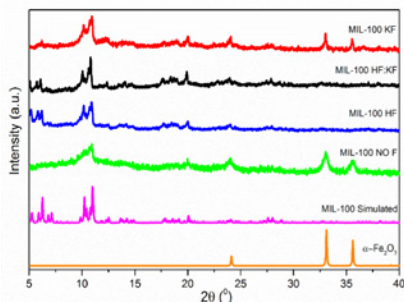


Figure 2. XRD patterns of MIL-100(Fe) synthesized.

XRD shows four 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 the presence of a second phases: Fe_2O_3 . In the other hand, MIL-100 HF is the MOF prepared with

hydrofluoric acid. 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. These last two MIL-100(Fe) are crystalline and with few defects. Finally, MIL-100 KF was synthesized with fluorine provided by potassium fluoride. This presents two phases like MIL-100 NO F and both contain many defects. The cycloaddition of CO₂ was carried out at 60°C and 15 bar of CO₂, using MIL-100(Fe) as catalyst and tetrabutylammonium iodide and tetramethylammonium bromide (TBAI and TMAB) as co-catalyst. The Figure 3 shows the epichlorohydrin conversion at 250 min, when the different catalysts are used and when two co-catalysts added to the reaction mixture. The conversion improves when MIL-100(Fe) is used as catalyst. The difference in catalytic activity between the different catalysts is ascribed to the number of defects that are generated when different source of fluorine is used in the synthesis, i.e., the catalytic activity is directly related to the defects of the material.

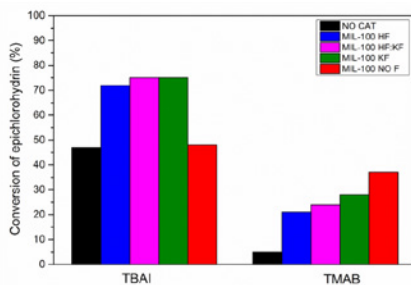


Figure 3. Cycloaddition of epichlorohydrin at 250 min.

F13- Evaluación de compuestos derivados del glicerol como bioaditivos en un motor diésel.

Aguado Deblas L.M., Estevez R., Luna D., Bautista F.M.

Universidad de Córdoba, Córdoba, España

aguadolaura8@gmail.com

El actual excedente de glicerol, derivado de la creciente producción de biodiésel en los últimos años, ha convertido el biodiésel en una alternativa inviable para sustituir el diésel. La transformación del glicerol en compuestos útiles, como aditivos oxigenados para diésel, es una de las opciones más prometedoras para su revalorización. En esta investigación, se han evaluado dos compuestos oxigenados derivados del glicerol: los high ethers (h-GTBE), una mezcla de los éteres tert-butílicos del glicerol di- (1,2-DTBG, 1,3-DTBG) y tri-sustituidos (1,2,3-TTBG), y el acetal cíclico de 5 miembros 2,2-dimetil-1,3-dioxalan-4-metanol, conocido como solketal (S), obtenidos por eterificación con tert-butanol o acetalización con acetona, respectivamente (Figura 1). Dichos compuestos han sido mezclados con diésel (D) en diferentes proporciones de hasta el 10%. El efecto de estos aditivos se ha analizado en un motor Diésel de combustión interna, estudiando parámetros importantes en el rendimiento de del motor tales como la potencia generada, empleando un multímetro, la emisión de contaminantes producida con cada mezcla, usando un opacímetro y el consumo de combustible.

Previamente, los di- y tri-éteres son separados de los mono-éteres y la glicerina mediante cromatografía en columna, mientras que el solketal empleado es comercial. El estudio de estos compuestos como aditivos incluye además la medida de propiedades físico-químicas relevantes como la viscosidad, la densidad y el valor calorífico, así como las propiedades de flujo en frío (punto de nube y punto de fluidez). Los resultados han sido comparados con aquellos obtenidos empleando diésel convencional. El alto contenido en oxígeno de estos aditivos da lugar a una mejora en la reacción de combustión y, como resultado, las emisiones de hollín se reducen notablemente, en comparación con las generadas por el diésel. Así, a medida que se incrementa la proporción de aditivo en el diésel, las emisiones de hollín disminuyen hasta un 94% cuando se emplea un 10% de los h-GTBE y hasta un 88% con una proporción de solketal del 5% en diésel. En cuanto a la potencia generada por el motor, se obtienen valores muy similares a los del diésel, produciéndose sólo ligeras pérdidas de potencia debido al menor valor calorífico de los aditivos, respecto al del diésel. Por otro lado, se logra reducir el punto de nube y punto de fluidez del diésel, lo que se traduce en un mejor comportamiento del motor en climas fríos. En conclusión, los resultados muestran el gran potencial de los h-GTBE y el solketal como una alternativa, eficaz y más limpia, a los aditivos derivados del petróleo que se emplean actualmente, como el metil tert-butil éter (MTBE) y el etil tert-butil éter (ETBE). El empleo de los high ethers y el solketal como bio-aditivos, además de mejorar las propiedades del diésel y producir menores emisiones de gases contaminantes, constituiría una salida viable para el excedente glicerol producido en la obtención de biodiésel.

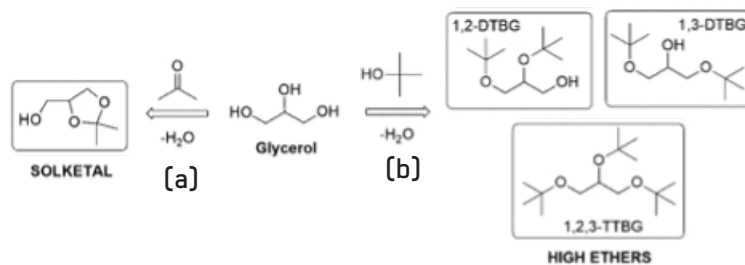


Figura 1-Esquema de la obtención del acetal solketal y los éteres h-GTBE a partir del glicerol, mediante (a) acetalización con acetona y (b) eterificación con tert-butanol.

Agradecimientos

Los autores agradecen la financiación recibida del MICINN español a través del proyecto PID2019-104953RB-I00, la Junta de Andalucía y FEDER (P18-RT-4822) y la UCO-FEDER (1264113-R).

CATÁLISIS Y ENERGÍA

F20- Intensificación Del Reformado Seco De Metano Sobre Espumas Catalíticas De Níquel: Optimización De La Carga Metálica.

Choya Atencia A., De Rivas Martín B., Gutiérrez Ortiz J.I., López Fonseca R.
Universidad del País Vasco UPV/EHU, Leioa, España

andoni.choya@ehu.es

El reformado de metano con dióxido de carbono [reformado seco] constituye un proceso catalítico muy atractivo para la valorización conjunta de estos dos gases de efecto invernadero a gas de síntesis. Dado su carácter fuertemente endotérmico la implementación de esta estrategia [por ejemplo, aprovechamiento de biogás procedente de plantas de gestión de residuos urbanos] a escala industrial con un coste moderado exige esfuerzos destinados a la intensificación con el desarrollo de reactores y catalizadores de alta eficiencia. Este trabajo está enfocado al desarrollo de catalizadores estructurados combinado con el empleo de precursores catalíticos de níquel no convencionales como el aluminato de níquel (NiAl_2O_4) preparados mediante rutas de síntesis sencillas, que permitan, en última instancia, obtener sistemas catalíticos de altas prestaciones en el reformado seco de metano. Se presentarán resultados correspondientes al empleo de soportes de espumas cerámicas de celda abierta, que proporcionan una turbulencia/contacto adecuado de los reactivos gaseosos y un buen control de la temperatura radial y axial, y a la deposición de películas catalíticas activas mediante combustión en disolución. De forma específica, se abordará la optimización del número de ciclos de impregnación/combustión necesarios para depositar una cantidad significativa de fase activa que proporcione el rendimiento catalítico deseado. Los catalizadores estructurados se prepararon sobre espumas de celda abierta de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ de 8 mm de diámetro y 30 mm de longitud. Como solución de impregnación se utilizó una disolución de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ con una relación Ni/Al = 0,50 y se le añadió glicina como combustible en una cantidad estequiométrica [ratio F = 1]. En cada ciclo sucesivo (hasta 6) de impregnación las espumas se sumergieron durante 5 min en el gel de impregnación, y se calcinaron a 300 °C durante 1 h. Finalmente,

las espumas impregnadas se calcinaron a 850 °C durante 4 h para obtener los precursores catalíticos de NiAl_2O_4 . La actividad catalítica se estudió en un reactor tubular de lecho fijo con una corriente de 10% CH_4 /10% CO_2 /80% N_2 durante 12 h a 800 °C y una velocidad espacial de 24000 h^{-1} [40 – 260 L CH_4 $\text{g}_{\text{CAT}}^{-1}$ h^{-1}]. Los precursores se trataron con una corriente de 5% H_2 / N_2 a 850 °C durante 2 h para producir los catalizadores de níquel metálico activo. La caracterización, tanto de los catalizadores como de los precursores catalíticos, se llevó a cabo mediante difracción de rayos X (XRD) y reducción a temperatura programada con hidrógeno (H_2 -TPR). Los ensayos de difracción de rayos X solo detectaron la fase de NiAl_2O_4 en los precursores catalíticos, con un tamaño de cristal aproximado entre 30 y 20 nm. Sin embargo, los consumos totales de H_2 de cada precursor evidenciaron que estos presentaban un porcentaje significativo de NiO segregado en su estructura, del 12% en peso para el catalizador preparado con 1 ciclo, hasta el 31% en peso para el preparado con 6 ciclos. Tras el proceso de reducción, la única fase de níquel que se detectó mediante difracción de rayos X pasó a ser Ni metálico con un tamaño de cristalito de entre 15 y 25 nm, siendo ligeramente inferior para todos los catalizadores preparados con 3 ciclos SCS o más. En los ensayos de reacción a 800 °C (Figura 1), tanto las conversiones de CH_4 y CO_2 como el rendimiento de CO aumentaron de forma continua con el número de ciclos, evidenciando así una mayor actividad de reformado en los catalizadores con mayor contenido de níquel. Sin embargo, la producción de H_2 presentó un máximo para los catalizadores preparados con 3 y 4 ciclos [2,5-3,3% en peso de Ni], lo que sugiere que una carga de níquel por encima del 3,3% en peso promueve las reacciones secundarias que consumen H_2 y generan CO, mientras que una carga inferior al 2,5% no aprovecha completamente la capacidad del soporte estructurado, lo que resulta en un catalizador con menor actividad. Entre los dos mejores catalizadores, el preparado con 3 ciclos [2,5% en peso de Ni] produjo una relación de H_2 /CO ligeramente superior, por lo que se consideró el número de ciclos óptimo.

Agradecimientos: Los autores desean agradecer el apoyo financiero prestado por el Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades [PID2019-107105RB-I00 AEI/FEDER, UE].

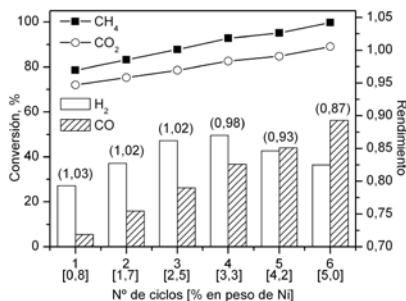


Figura 1- Resultados de reacción a 800 °C. Los valores entre paréntesis corresponden a la relación molar H_2 /CO.

Lunes, 11 de julio - Comunicaciones Póster

PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES

P1- Synthesis And Catalytic Properties Of The Ti-ITQ-15 Zeolite.

Verdeguer Asensio H.J., Cumplido Comeche M.P., Díaz Cabañas M.J., Sabater Picot M.J.
Instituto de Tecnología Química ITQ, Valencia,

hjverase@itq.upv.es

Zeolite ITQ-15 (UTL) presents a bidirectional channel system of 12 and 14 member rings. The extra-large pore size allows the application of the zeolite ITQ-15 as catalyst in reactions in which large organic molecules are involved without diffusion problems. In addition, the incorporation of titanium in its structure affords redox properties to the zeolite that generates a great interest in different catalytic processes. Although the presence of germanium in a zeolite could result in an unstable zeolite structure during the calcination process, the incorporation of germanium in the synthesis gel is required to synthesize the zeolite ITQ-15 thus far. This work develops the synthesis of the zeolite ITQ-15 by direct synthesis as titanosilicate, in absence of trivalent compounds, with the lower amount of germanium described in bibliography. Its structural composition presents a molar relation of $(\text{Si}+\text{Ge})/\text{Ti} = 86$ and $\text{Si}/\text{Ge} = 7$. With this germanium content, the zeolite ITQ-15 is stable during the calcination process. Therefore, for the first time, it is possible to use the zeolite Ti-ITQ-15 as catalyst. Ti-ITQ-15 ($(\text{Si}+\text{Ge})/\text{Ti} = 86$) zeolite has been applied as catalyst in the oximation reaction of cyclohexanone and hydroxylamine, showing high activity and selectivity values (TON=550, TOF= 1104 h⁻¹; S= 100%) towards the obtention of the corresponding ketoxime 2 under relatively mild conditions after 90 min of reaction time (Figure 1). Figure 1 shows the evolution of conversion, yield and selectivity values with time towards the obtention of compound 2.

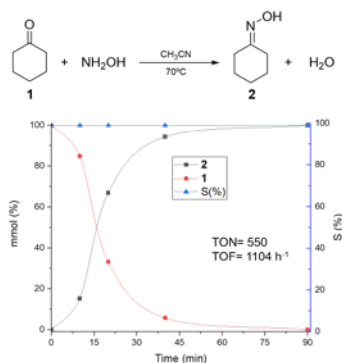


Figure 1. Experimental conditions: cyclohexanone [2.5 mmol], NH₂OH [5 mmol], T= 70°C, CH₃CN (8 mL), 0.33 mmol of hexadecane [internal standard], catalyst [0.22% mol]. The graph shows the evolution of cyclohexanone 1 [mmol %], ketoxime 2 [mmol %] and selectivity [S(%)] towards the obtention of the final product 2 with reaction time.

As can be deduced from figure 1, the transformation of cyclohexanone into the corresponding ketoxime 2 takes place efficiently and selectively in the presence of Ti-ITQ-15 zeolite in less of 1 hour under smooth reaction conditions, showing that ITQ-15 is a very competitive and green catalyst to carry out condensation reactions. More specifically a condensation reaction starting from a ketone and NH₂OH to give an oxime. On the bases of this result, subsequent studies will be undertaken to further reduce the Ge content and increase the incorporation of Ti in order to exploit the potential of this catalyst in reactions of industrial interest.

Agradecimientos : This work has been supported by the Spanish Government [Ministerio de Ciencia e Innovación] through the Generación del Conocimiento Program [PGC2018-101247-B100]. H.V.A. acknowledges to Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades for economic support through Ayudas para Contratos Predoctorales para la Formación de Doctores 2019.

P2- Catalizadores Monolíticos 3 D Pd/8YSZ para la producción en continuo de H₂ a partir de ácido fórmico.

Vega Marcilla G.¹, Martín López C.¹, Quintanilla Gómez A.¹, Koller M.², Díaz Herrezuelo I.², Miranzo López P.², Osendi Miranda M.I.², Belmonte Cabanillas M.², Casas De Pedro J.A.²

1. Universidad Autónoma de Madrid, Madrid, 2. Instituto de Cerámica y VidriolCV-CSIC, Madrid

e-mail del autor principal: gonzalo.vega@uam.es

El almacenamiento de grandes cantidades de hidrógeno a presión y temperatura cercanas a las condiciones ambientales es uno de los factores clave para establecer una economía basada en el hidrógeno. Una de las posibles soluciones es el almacenamiento químico de hidrógeno, que consiste en el uso de sustancias orgánicas portadoras de hidrógeno, que permiten la "liberación" de éste mediante una reacción catalítica de deshidrogenación. Entre los potenciales portadores de hidrógeno, el ácido fórmico (AF) destaca por su baja toxicidad y alta densidad energética, pudiendo ser almacenado, transferido y manipulado fácilmente en fase líquida y a temperatura ambiente además de su posible origen renovable al ser uno de los subproductos principales en el procesamiento de biomasa lignocelulósica. El presente trabajo está orientado al desarrollo de un reactor catalítico estructurado que permita la producción de hidrógeno en continuo a partir de AF como sustancia portadora. Con este fin, se ha fabricado un nuevo catalizador basado en nanopartículas de paladio (Pd) inmovilizadas sobre monolitos 3D de circonia cúbica estabilizada con itria (8YSZ), nombrados como catalizadores 3D Pd/8YSZ. Los monolitos 8YSZ de sección circular y celda cuadrada (D= 1.5 mm, H= 0.5 mm, $d_{\text{celda}}=0.9$ mm) fueron obtenidos a partir de tintas acuosas pseudoplásticas mediante Robocasting, siendo posteriormente tratados a una temperatura de 1200°C, para la eliminación de los compuestos orgánicos empleados en el desarrollo de las tintas y dotarlos así de gran resistencia mecánica. A continuación, las estructuras 3D 8YSZ fueron funcionalizadas con azufre (por impregnación con (NH₄)₂SO₄ a 60°C durante 16 h y posterior calcinación a 300°C durante 3h). Finalmente, el catalizador de Pd fue preparado mediante deposición-precipitación empleando Na₂PdCl₄ como precursor y una disolución acuosa de Na₂CO₃ para ajustar el pH. Los monolitos 3D Pd/8YSZ se calcinaron a 300°C durante 3 h y a continuación fueron reducidos con NaBH₄, lavados con agua y secados a 60°C durante 16 h. La Figura 1a muestra una fotografía de los monolitos 8YSZ. Los experimentos de deshidrogenación se llevaron a cabo en un reactor tubular de flujo ascendente cargado con 5 monolitos y empleando una corriente de He como gas portador a las siguientes condiciones de operación: C_{ref,0} = 1 M, Q_L = 0.25 ml min⁻¹, Q_{He} = 17 ml min⁻¹, W_{cat} = 4.7 g y T=55°C

Como puede apreciarse en la Figura 1a, el Pd se deposita en la superficie de los rodillos (se mide por SEM una capa de 33 µm de espesor) y no penetra en ellos, debido a su nula porosidad. El contenido en Pd en la capa depositada es 4.6%wt, y con respecto al peso total del monolito es 1.5 wt%. Estos materiales presentan actividad catalítica en la reacción de deshidrogenación de AF. La evaluación de la conversión de AF (x_{ref}) y del gas producido (Q_{GRS}) a lo largo del tiempo de uso se muestra en la Figura 1b. La conversión inicial es 55%, a las condiciones empleadas, y se hace practicante nula tras casi 3 h de reacción, un tiempo de uso habitual en los catalizadores monometálicos de Pd. Esta desactivación puede deberse a cierta lixiviación de Pd durante la reacción. Los únicos compuestos identificados en el efluente gas fueron H₂ y CO₂, manteniendo una relación 1:1 al inicio que desciende hasta 0.8:1 al final de la reacción. Por tanto, este trabajo muestra que los catalizadores monolíticos Pd/8YSZ permiten la producción en continuo de H₂ libre de CO. Actualmente, se está trabajando en la mejora de la inmovilización del Pd sobre los soportes 3D 8YZ con el fin de mejorar la durabilidad de los catalizadores.

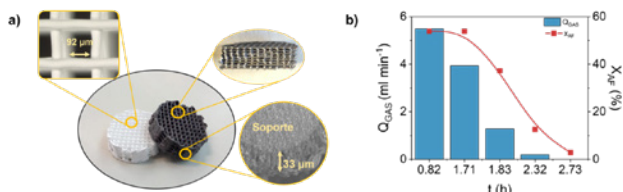


Figura 1. a) Fotografía de los monolitos 3D Pd/8YSZ antes (blanco) y después (negro) de la incorporación del Pd b) evolución de la conversión de AF y del caudal de gas producido con el tiempo de uso.

Agradecimientos: Este trabajo ha sido financiado por el Gobierno Español a través de los proyectos RTI2018-095052-B-I00 (MICINN/AEI/FEDER, UE) y EIN2020-112153 (MICINN/AEI/10.13039/501100011033), el último apoyado también por la Unión Europea a través de "NextGenerationEU/PRTR". G. Vega agradece a la Universidad Autónoma de Madrid por la financiación del contrato Predoctoral a través de una beca FPI-UAM

P4- Catalizadores PdZn-ZnO Soportados En TiO₂ Para La Síntesis De Metanol A Partir De CO₂: Efecto De La Impregnación De Pd Y Zn Sobre La Estructura Y La Actividad.

Quilis Romero C., Mota Toledo N., Navarro Yerga R.M.

Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, Madrid

e-mail del autor principal: carlos.quilis@csic.es

Una de las estrategias para reducir las emisiones de CO₂ consiste en transformarlo en moléculas de interés industrial como el metanol. El metanol se produce, convencionalmente, a partir de gas de síntesis utilizando catalizadores Cu/ZnO/Al₂O₃, sin embargo, su eficiencia se reduce significativamente cuando para la síntesis se utiliza CO₂ puro. Por ello, se está trabajando en la búsqueda de soluciones para mejorar o sustituir los catalizadores convencionales por otros más eficientes y resistentes. Los más estudiados en la actualidad son los basados en metales nobles y, más concretamente, aquellos basados en Pd. Los catalizadores de Pd son muy activos y robustos en la reacción de hidrogenación del CO₂ y su selectividad a metanol depende, en gran medida, de los promotores y soporte utilizados. El Pd soportado sobre ZnO es capaz de formar un compuesto intermetálico PdZn cuando se reduce a temperaturas superiores a 250 °C. Estos compuestos intermetálicos son muy activos y selectivos para la síntesis de metanol a partir de CO₂ y su actividad final depende de las condiciones de preparación y reducción ya que ambas determinan la formación del compuesto intermetálico y sus contactos con el ZnO que constituyen el centro activo para la síntesis de metanol. El objetivo de este trabajo ha sido el estudio del orden de impregnación de los precursores de Pd y Zn sobre el soporte de TiO₂ (Tabla 1) y su influencia sobre el tamaño, cristalinidad y contacto de las partículas de PdZn y ZnO. Las muestras preparadas de PdZn-ZnO/TiO₂ (frescas y usadas) se han caracterizado mediante DRX, TPR, isoterma de N₂, XPS, quimisorción de CO y TEM.

Tabla 1 – Método de síntesis de los diferentes catalizadores de PdZn-TiO₂

Soporte	1ª impregnación	Calcinción [350 °C/aire]	2ª impregnación	Calcinción [350 °C/aire]	Reducción [450 °C/10% H ₂]	Muestra
TiO ₂	Pd(acac) ₂	✓	Zn(acac) ₂	✓	✓	{Zn}Pd/TiO ₂
	Zn(acac) ₂	✓	Pd(acac) ₂	✓	✓	{Pd}Zn/TiO ₂
	Zn(acac) ₂	✓	Pd(acac) ₂	✓	✓	{Zn-Pd}/TiO ₂
	Zn(acac) ₂ +Pd(acac) ₂	✓	✓	✓	✓	{Zn+Pd}/TiO ₂

El orden de impregnación de los precursores metálicos afecta a la formación y a los contactos entre las partículas de ZnO y PdZn y las diferencias en el contacto entre esos dominios conducen a cambios tanto en la selectividad como en el rendimiento para la producción de metanol (Figura 1). El rendimiento de metanol aumenta de forma inversa a la selectividad lo que implica que el aumento en el número de centros activos para la síntesis de metanol conlleva un aumento en paralelo de los sitios RWGS: {Zn+Pd}/TiO₂ > {Zn}Pd/TiO₂ > {Zn-Pd}/TiO₂ > {Pd}Zn/TiO₂.

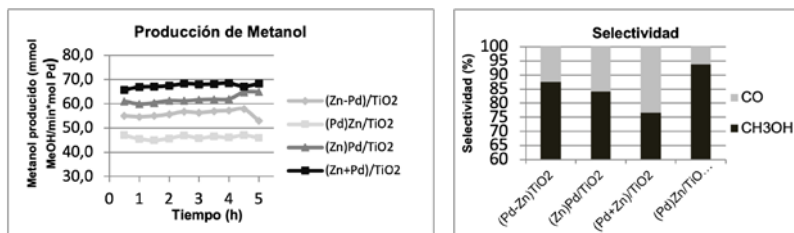


Figura 1 – a) Producción de metanol respecto al tiempo y b) Selectividad de los diferentes catalizadores de PdZn-TiO₂ en la reacción de hidrogenación de CO₂.

P5- Carburo De Molibdeno A Partir De Metal-Organic Framework Para La Hidrogenación De Nitroarenos.

Ortega Trigueros A.¹, Narciso Romero J.¹, Caccia M.²

1. Universidad Alicante, Alicante, España 2. Universidad Montana, Montana, Estados Unidos

adrian.ortega@ua.es

Actualmente, la única ruta de síntesis industrial de anilinas es la hidrogenación de nitroarenos. Para ello, se llevan a cabo procesos catalíticos utilizando catalizadores excesivamente caros, como el Pt soportado. Por lo tanto, es necesario buscar nuevos catalizadores para sustituirlos.

Uno de los catalizadores más prometedores es el carburo de molibdeno (Mo_2C), ya que en la superficie posee propiedades electrónicas similares al platino metálico. Para esta aplicación, es necesario llevar a cabo una ruta de síntesis para realizar un Mo_2C con un tamaño de cristal pequeño con elevada porosidad [especialmente mesoporosidad]. Los materiales de Mo_2C sintetizados a partir de Metal Organic Framework (MOF) pueden ser buenos candidatos a que cumplen los requisitos comentados anteriormente. En este trabajo se ha desarrollado una nueva ruta sintética con el objeto de obtener Mo_2C nanoestructurado mesoporo. Se realizó a partir del MOF NENU-5 tratándolo a 600°C en una atmósfera $\text{He}:\text{H}_2$ 9:1 para formar el Mo_2C -Cu y después se trató con una disolución de FeCl_3 para eliminar el cobre, formando Mo_2C . En la figura 1 se muestra una imagen FESEM del producto final (Mo_2C). La figura 2 muestra la difracción de rayos X en la que se observa la única formación de Mo_2C sin la formación de subproductos.

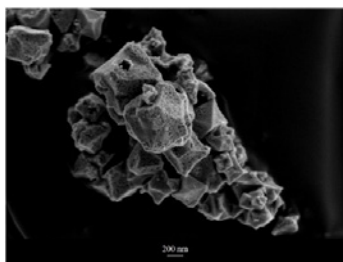


Figura1. Imagen FESEM Mo_2C .

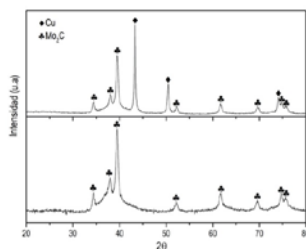


Figura 2. Comparación DRX Mo_2C -Cu y Mo_2C .

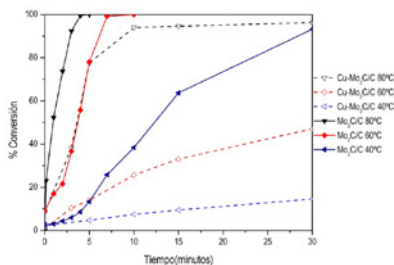


Figura 3. % conversión de 4-cloronitrobenzeno

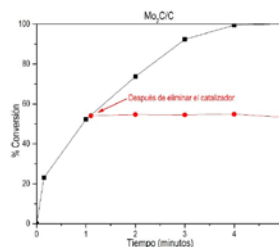


Figura 4. Estudio de lixiviado de Mo_2C a 80°C . a cloroanilina en función del tiempo

Del estudio catalítico se observó que el catalizador sin Cu es más activo para esta reacción que el que lo contiene (figura 3), por otro lado, mediante el catalizador $\text{Mo}_2\text{C}/\text{C}$ se obtiene una baja energía de activación [25 KJ/mol] y no se observó lixiviado para esta reacción (figura 4).

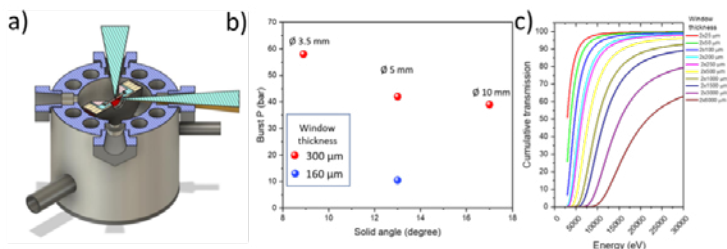
P6- Development Of An Environment-Cell For High-T, High-P In Situ/Operando XAS Studies In Gas-Solid Catalysis.

Rielves Luque A.¹, Luque Céspedes A.M.¹, Cortés Vergaz J.J.¹, Hernández Fenollosa J.¹, Agostini G.², Martínez Sánchez C.¹, Rey García F.¹, Prieto González G.¹

1. Instituto de Tecnología Química CSIC-UPV, Valencia, España 2. ALBA Synchrotron Light Source, Barcelona, España

‡Equally contributing presenters. *E-mail: prieto@itq.upv.es

X-ray absorption spectroscopy (XAS) provides information on both the electronic (XANES) and the local atomic structure (EXAFS) of absorber atoms, even in materials lacking long-range structural order. XAS has become an invaluable diagnostics tool in the field of heterogeneous catalysis. Often, however, the true active species develop only upon exposure of solid catalysts (or their precursors) to those operation conditions which are relevant for the specific catalytic process. This motivates the need to collect XAS spectra while the catalyst materials are exposed to relevant activation and reaction conditions, e.g. high temperature, high pressure, under a specific gas environment. The design of technical environments to conduct in situ and operando XAS experiments requires multiple physico-chemical and technical considerations. Herein we report the design of a high-temperature, high-pressure gas-solid spectroscopic cell for XAS experiments under relevant catalysis conditions. Figure 1a shows a 3D model for the cell body. The electrically heated sample holder, located in the center of the cell's void space, is designed to accommodate solid pellets. The cell is equipped with 4 windows, enabling XAS experiments in both transmission and fluorescence modes. In the latter, the sample pellet is tilted 45 degree with respect to the incoming X-ray beam. In this configuration, the sample holder is designed to enable transmission of X-ray beams of up to 2mm thickness, therefore making it possible to register transmission XAS spectra for a reference metal foil of the element under inspection, downstream of the cell along the beam path, concomitantly to the registration of fluorescence XAS spectra for the sample through a window oriented 90 degree with respect to the X-ray beam.



The stainless steel body of the cell is liquid-refrigerated by means of a chiller, in order to maintain the temperature of the windows to acceptable values during high-temperature experiments. Critical for a reliable operation of the cell at high pressures is the design of the windows. The latter need to combine a high mechanical resistance, needed to hold high operation pressures, with high transmittance to X-rays, ideally for photon energies extending in the entire range of 6-22 keV. Glassy carbon materials offer a good compromise for these two physical properties. Figure 1b shows the experimental burst pressure [determined at RT] for circular Sigradur® glassy carbon windows as a function of the window thickness and the radiation solid angle to the fluorescence detector (a direct function of the window diameter). The combination of a window thickness of 300 μm and a diameter of 5 mm (leading to a desired radiation solid angle >12 degree), results in a relatively high burst pressure, above 40 bar, and therefore offers good prospects for a safe operation of the cell at working pressures up to 20 bar. As summarized in Figure 1c, this window thickness is suitable for XAS measurements on elements with X-ray absorption edge energies down to 6.5 keV (Mn-K edge), energy at which the cumulative transmittance across the inlet and outlet windows remains >50%. The cell shall be commissioned and made available to the XAS user community at the new NOTOS beam-station of the ALBA-CELLS Light Source synchrotron, for remotely controlled in situ/operando studies on catalysts and related functional materials under pre-established gas atmospheres, high temperature (RT-650°C) and high pressure (P_{lim} ~20 bar).

Acknowledgements: This research receives financial support from the Interdisciplinary Thematic Platform Transición Energética Sostenible (PTI-TRANSENER+) as part of the CSIC program for the Spanish Recovery, Transformation and Resilience Plan funded by the Recovery and Resilience Facility of the European Union, established by the Regulation (EU) 2020/2094.

P7- Optimización De Propiedades Catalíticas En MOFs Tipo Zeolita.

Villagordo Hernández D., Ramos Fernández E.V., Narciso Romero J.

Universidad de Alicante, Sant Vicent Del Raspeig

dvh5@gcloud.ua.es

El efecto invernadero es quizás el principal reto que tiene hoy la humanidad, cuyo principal causante es la emisión de CO_2 . En los últimos 25 años se han planteado diferentes posibilidades para disminuir su concentración en la atmósfera, siendo la captura de CO_2 la más viable, y su posterior almacenamiento. Desde la química se ha aportado distintas soluciones, tomando como base el uso del CO_2 en la síntesis de productos de alto valor añadido, lo que se ha llamado la revalorización del CO_2 . Una de las reacciones más interesantes es la cicloadición de CO_2 con epóxidos para formar carbonatos cíclicos, los cuales podrían ser empleados posteriormente en la síntesis de policarbonatos. Para este tipo de reacciones priman los catalizadores con un gran número de centros básicos que permitan la adsorción del CO_2 .

Los 'Metal Organic Frameworks' (MOFs) presentan una gran versatilidad. La variedad de metales y el abanico de posibilidades que aporta la parte orgánica, dan lugar a un sinnúmero de estructuras las cuales, en base a su composición, permiten desarrollar materiales con un elevado grado de diseño en cuanto a sus propiedades físicas y químicas.

Los MOFs han aparecido como una opción interesante en su aplicación como catalizadores gracias a su estabilidad y diversidad funcional. Dentro de estos nos encontramos con los 'Zeolitic Imidazolate Frameworks' o ZIFs, con la estructura típica de las zeolitas, los cuales resultan de gran interés debido a su estabilidad térmica y química. Esto sumado a la elevada presencia de nitrógeno (centros básicos) en su estructura al estar compuestos por azolatos, los hace materiales relevantes en aplicaciones que conlleven la captura de CO_2 .

En el presente trabajo se ha sintetizado ZIF-67, compuesto por unidades de $\text{Co}(\text{II})$ enlazadas por moléculas de 2-Metilimidazol. Asimismo, se ha llevado a cabo un proceso de sustitución parcial de estas por 1,2,4-1H-Triazol; además de buscar la síntesis del compuesto obtenido directamente con triazol como ligando. Con ello se pretende lograr un aumento en la proporción de N en la estructura, buscando una mejora en la afinidad por el CO_2 , lo que incrementa su actividad catalítica en este tipo de reacciones.

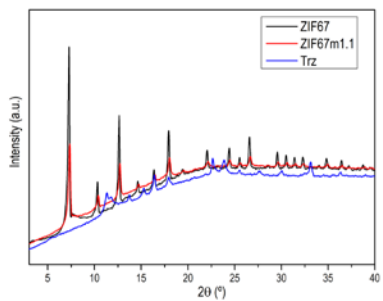


Figura 1. DRX de varias muestras sintetizadas.

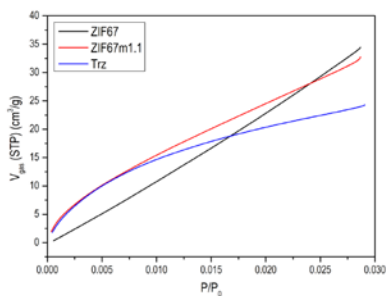


Figura 2. Isothermas de Adsorción de CO_2 de varias muestras sintetizadas.

Agradecimientos

Los autores agradecen la financiación por parte del Ministerio de Ciencia e Innovación a través del proyecto PID2020-116998RB-I00.

CATÁLISIS Y ENERGÍA

P8- Obtención De Biocombustibles Para El Transporte A Partir De Hidroisomerización De Aceites Vegetales En Un Solo Paso.

V. Torres-Bujalance^{1,2}, C.A. Prieto-Velasco², K.E. Rodríguez-Espinoza¹, L.A. González-Mendoza¹

¹ Departamento de Química de Ingeniería y Tecnología Farmacéutica. Facultad de Ciencias. Sección Química, San Cristóbal de La Laguna, Santa Cruz de Tenerife, España. ² Centro de Investigación, CEPSA. Alcalá de Henares, Madrid

virginia.torres@cepsa.com

El incremento exponencial de la demanda energética en los últimos 50 años a partir de fuente de energía de origen fósil está comprometiendo la salud y bienestar de las futuras generaciones, y provocando una acelerada degradación del medioambiente. La sustitución de las fuentes de energía de origen fósil por otras fuentes alternativas y renovables es un paso clave hacia la transición energética. El sector de la energía es responsable de más del 75 % de las emisiones de gases de efecto invernadero que tienen lugar en Europa. La Directiva de Energías Renovables (Directiva 2009/28/CE) fue revisada en 2018 y posteriormente en 2021. Tras la última revisión, el objetivo de limitación las emisiones de GEI fija un porcentaje de reducción ambicioso, del 55% para 2030. El uso de energía proveniente de fuentes renovables (incluyendo la bioenergía), aumenta su objetivo a un 40% del mix energético total. La producción de biocombustibles avanzados representa un importante punto de partida para aumentar la sostenibilidad del sector transportes. La elección más común sigue siendo los biocombustibles de primera generación, y las tecnologías más avanzadas y extendidas que se emplean son, entre otras, hidrotratamiento de aceites vegetales (HVO), hidroprocesado de ácidos grasos y ésteres (HEFA), digestión anaeróbica (AD) y transesterificación de aceites vegetales [1]. Es importante analizar la disponibilidad de biomasa como materia prima para proporcionar sostenibilidad en el suministro, y eliminar el uso de aquella suponga competencia y una amenaza para el sector alimentario. Introducir aceite de cocina reutilizado, grasas animales y otros aceites residuales, de peor calidad que los refinados es un objetivo clave. HVO consta de dos etapas, en la primera etapa la eliminación de oxígeno por hidrotratamiento catalítico y en la segunda, la isomerización del producto resultante en la primera etapa. [2] Nuevas rutas de estudio se centran en el desarrollo de nuevos catalizadores bifuncionales de hidrotratamiento, que permitan realizar el proceso en una sola etapa. Este trabajo tiene como objetivo la elección del soporte que es un punto clave para lograr una adecuada isomerización, como zeolitas mesoporosas, SAPO-11 y SAPO-31 y la posterior incorporación de metales a su estructura para lograr la desoxigenación e isomerización simultánea de aceites vegetales residuales.

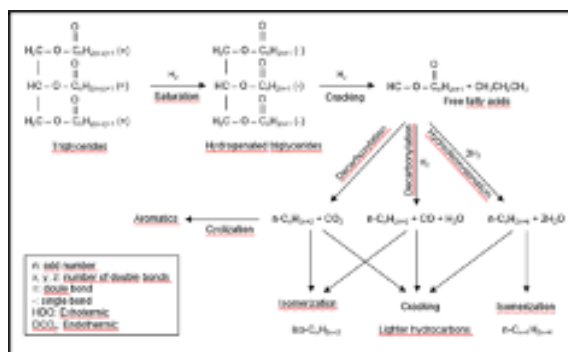


Figura 1-Posibles rutas de reacción de triglicéridos sobre catalizadores de procesos de hidrotratamiento

Agradecimientos

Agradecer la financiación de esta tesis Industrial a la Cátedra Fundación CEPSA de Innovación y Eficiencia Energética en colaboración con la Universidad de La Laguna.

P9- Influencia De La Morfología Del Soporte En Catalizadores De Pt/CeO₂ Para La Hidrogenación De CO₂.

Molina Molina Á., Goma Jiménez D., Calvino Gámez J.J., Cauqui López M.Á.

Departamento de Ciencias Materiales, Ingeniería Metalúrgica y Química Inorgánica. Universidad de Cádiz., Puerto Real, España

e-mail: alvaro.molina@uca.es

El dióxido de carbono (CO₂) es uno de los principales gases de efecto invernadero y un reto importante en la actualidad es la reducción de las emisiones de CO₂ para combatir el cambio climático. Para ello, existen estrategias que tratan de transformar el CO₂ en otros productos de mayor interés. La hidrogenación de CO₂ hace posible que, utilizando hidrógeno de fuentes renovables, este gas sea transformado en otros productos como el metano, un combustible de fácil almacenamiento.

Las tres reacciones fundamentales que se producen en la hidrogenación de CO₂ son metanación, water-gas shift inversa y síntesis de metanol. Se pretende conseguir la hidrogenación de CO₂ selectiva hacia metano utilizando catalizadores de bajo coste basados en platino ultradisperso sobre soportes de óxido de cerio (CeO₂) con una morfología controlada. El platino ha mostrado ser un elemento muy eficiente para la activación de hidrógeno y será utilizado en muy bajo porcentaje en masa sobre el catalizador (0,3%) debido a su elevado coste. La interacción del metal con el soporte es otro aspecto clave sobre el que se va a incidir en el diseño del catalizador mediante la creación de nanopartículas de CeO₂ con una morfología controlada (cubos, rods y octaedros) para evaluar la interacción metal-soporte en los distintos planos cristalográficos.

Para la síntesis de las nanopartículas con morfología controlada se utilizaron métodos hidrotermales y Ce(NO₃)₃·6H₂O como fuente de Ce⁺³. En el caso de los nanocubos (NC) y los nanorods (NR) se utilizó síntesis hidrotermal convencional en estufa durante 24 horas a 180°C y 100°C, respectivamente. Se utilizó NaOH como base en ambos casos. Para los nanooctaedros (NO), la síntesis hidrotermal fue asistida por microondas con NH₃ como base, realizándose a 180°C durante 1 hora.

Las imágenes adquiridas por microscopía electrónica, figura 1, muestran que se han logrado las tres morfologías deseadas. La superficie específica BET calculada por adsorción volumétrica de N₂ a 77K para las diferentes nanopartículas ha sido de 17.4 m²/g para los nanocubos, 96.3 ml/g para los nanorods y 48.2 ml/g para los nano-octaedros.

El platino fue depositado sobre cada uno de los soportes mediante el método de impregnación a humedad incipiente. Como precursor de platino se utilizó Pt(NH₃)₂(OH)₂·xH₂O y los análisis mediante ICP confirman una carga en platino aproximada de 0,3% en masa para cada soporte.

Se realizó una evaluación preliminar de la actividad catalítica de los sistemas Pt/CeO₂ llevada a cabo desde temperatura ambiente hasta 500°C a razón de 5°C/min, con una mezcla de alimentación de composición H₂/CO₂=4/1 con un flujo de 40 ml/min. Esta evaluación muestra una selectividad favorable a la formación de CO mediante water gas shift inversa a partir de 200°C para los 3 catalizadores y la aparición de metanación en menor grado a partir de 300°C. Se ha observado igualmente influencia de la morfología en los valores de conversión de CO₂.

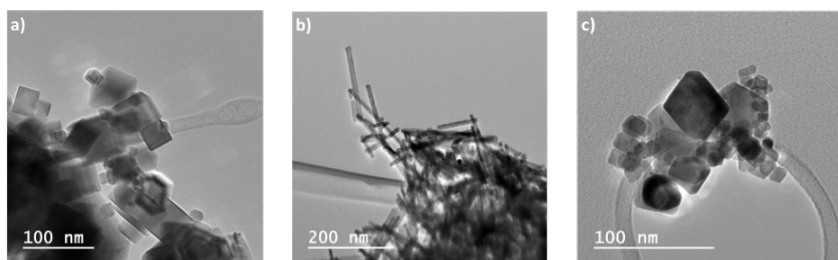


Figura 1 - Imágenes TEM de las diferentes morfologías elaboradas mediante procesos hidrotermales: a) nanocubos, b) nanorods y c) nano-octaedros.

Agradecimientos – Proyecto PID2020-113006RB-I00 financiado por MCIN/ AEI/10.13039/501100011033

P10- Soportes de catalizadores basados en Ceria-Praseodimia como transportadores de oxígeno para aplicaciones en reacciones de reformado de metano.

Herráez Santos L., Martínez Munuera J.C., Mekki I., García García A.

Universidad de Alicante, Alicante, España

lhs16@gcloud.ua.es

Tanto la reacción catalítica de reformado seco de metano (DRM) como la reacción de reformado de metano con vapor de agua empleando un transportador de oxígeno (Chemical Looping Steam Methane Reforming), requieren de soportes de catalizadores con oxígeno muy lábil, que participe activamente en las reacciones, o bien que gasifique potencialmente los indeseados depósitos carbonosos que se generan durante la reacción de reformado seco. En este sentido, el desarrollo de soportes basados en ceria-praseodimia con una conocida elevada reducibilidad y capacidad de generación de alta población de vacantes de oxígeno y, por tanto, con elevada habilidad para el almacenamiento y liberación de oxígeno, parece adecuado en este contexto. En la presente contribución se han diseñado diversos soportes basados en ceria-praseodimia, (barriando el intervalo completo de composición) y se han caracterizado para analizar la labilidad de su oxígeno de red en diferentes atmósferas de reacción (H_2 , helio y en contacto con una sustancia carbonosa, que se utiliza como reacción test al simular el depósito carbonoso creado en condiciones reales de reacción). La tendencia de esta última prueba en contacto con un material carbonoso es coherente con la caracterización obtenida mediante TPR- H_2 que se comenta más adelante (a medida que aumenta el contenido en Pr aumenta la quema de carbonilla). Respecto a la realización de tests catalíticos que proporcionan información sobre la posible viabilidad de los óxidos mixtos como soportes de catalizadores en estos procesos, se ha llevado a cabo TPSR- CO_2 para evaluar la capacidad de activar la molécula de CO_2 en las vacantes y su posterior emisión de CO. En estos tests la tendencia es distinta y parece estar influenciada por un delicado balance entre el área BET y el contenido en praseodimio.

La Reducción a Temperatura Programada con H_2 es una técnica de caracterización que permite estudiar las propiedades redox de materiales sólidos, y por ende, su reducibilidad. En la Figura 1, se observan los perfiles de los soportes que se han caracterizado por esta técnica, además, se ha visualizado y cuantificado que el pretratamiento llevado a cabo afecta a la reducibilidad, ya que sin el pretratamiento previo la reducibilidad es menor y se da a temperaturas mayores. Por otro lado, la ceria posee dos picos, uno a temperaturas similares a las otras muestras que corresponde a la reducción superficial y el otro pico a temperaturas mucho más elevadas que corresponde a la reducción en el seno del catalizador. Es también interesante apreciar como a medida que disminuye el contenido en praseodimio y se desplazan las señales a temperaturas superiores la señal pierde intensidad y se separa en dos contribuciones, es decir, a medida que aumenta el contenido en praseodimio aumenta la reducibilidad del material, llevándose a cabo además a temperaturas inferiores sin necesidad de aumentar la temperatura a valores muy elevados. En la tabla 1 se cuantifican estos valores junto con los valores correspondientes al oxígeno de red consumido y a la no estequiometría generada.

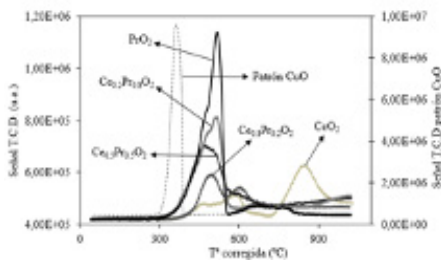


Figura 1 – Perfiles de reducción obtenidos para todos los soportes.

Tabla 1 - Cuantificación de la reducibilidad en atmósfera reductora, conversión a $\mu\text{mol O}_2/\text{g}_{\text{cat}}$ y estimación de la no estequiometría (δ) de los soportes.

Soporte	$\mu\text{mol H}_2/\text{g}_{\text{cat}}$	$\mu\text{mol O}_2/\text{g}_{\text{cat}}$	δ
PrO_2	1917,2	958,6	0,332
$\text{Ce}_{0,2}\text{Pr}_{0,8}\text{O}_2$	1356,4	678,2	0,230
$\text{Ce}_{0,5}\text{Pr}_{0,5}\text{O}_2$	1220,2	610,1	0,211
$\text{Ce}_{0,8}\text{Pr}_{0,2}\text{O}_2$	623,2	311,6	0,107
CeO_2	1406,6/	1203,3	0,070

Integración obtenida frente a temperatura
¹De la integración del 1^{er} pico (reducción superficial)

P11- Catalizadores basados en carburo de molibdeno para el Hidrotratamiento de ácido esteárico.

Muñoz Arjona A., Torres Gamarra D., Pinilla J.L., Suelves I.

Instituto de Carboquímica, Zaragoza, España

amunoz@icb.csic.es

El biodiésel es un sustituto del diésel que se produce a partir de la transesterificación de los triglicéridos presentes en aceites vegetales y grasas animales. Los aceites usados representan una alternativa atractiva a la utilización de grasas y aceites comestibles para la producción de biocombustibles desde diferentes puntos de vista: son materias primas de bajo coste y elevada disponibilidad, su uso supone un enfoque respetuoso con el medio ambiente y no compiten con la producción de alimentos. No obstante, la ruta convencional de transesterificación da lugar a éster metílico de ácido graso (FAME) de baja calidad combustible (viscosidad, baja densidad energética, fuertes propiedades solventes), lo que ha promovido el desarrollo de procesos alternativos para convertir aceites y grasas en hidrocarburos similares al diésel, tales como el craqueo catalítico, el hidrocrqueo o el hidrotratamiento. Ésta última convierte los ácidos grasos y el éster en una mezcla de hidrocarburos parafínicos con longitudes de cadena entre C15 y C18 mediante reacciones de hidrodesoxigenación (HDO), descarboxilación (DCO) y descarbonilación. En este trabajo se ha estudiado el comportamiento de catalizadores heterogéneos basados en carburo de molibdeno soportado en nanofibras de carbono (Mo₂C/NFC) en el hidrotratamiento de ácido esteárico, un compuesto modelo de ácido graso saturado. Para ello, se han preparado catalizadores con diferentes cargas de Mo (10, 20 y 30%). Las NFC se obtienen mediante la descomposición catalítica de biogás y se tratan con ácido en dos etapas (HCl y HNO₃) para generar grupos oxigenados en la superficie de las NFC que sirvan como punto de anclaje para el precursor de molibdeno. Una vez se obtienen las NFC oxidadas, se procede a la impregnación por humedad incipiente de heptamolibdato de amonio y posterior secado. Por último, las NFC impregnadas se someten a un proceso de carborreducción con H₂ a 750 °C. El proceso de HDO de ácido esteárico (AE) se llevó a cabo en un reactor autoclave batch agitado utilizando decano como solvente (1,6 g de AE en 30 mL de decano). Las condiciones del proceso fueron 30 bar de presión de H₂ iniciales y una temperatura de 350 °C durante 3h. La caracterización de los catalizadores mediante ICP confirma que el contenido en Mo de los catalizadores es similar al valor nominal (13, 20 y 27% en peso para los catalizadores con cargas nominales de 10, 20 y 30%, respectivamente). La caracterización mediante XRD muestra que el tamaño del dominio cristalino del Mo₂C medido por XRD disminuye a medida que aumenta la carga, con valores de 14.3, 12 y 10 nm para los catalizadores preparados con 10, 20 y 30% de Mo, respectivamente. Las imágenes de TEM confirman esta tendencia (Figura 1). Este hecho está posiblemente relacionado con la menor sinterización térmica de los catalizadores con un mayor contenido en Mo.

En todos los casos, la conversión de ácido esteárico fue completa. Los productos obtenidos consisten mayoritariamente en hidrocarburos lineales de tipo C17 y C18. La mayor proporción de compuestos C18 sobre los hidrocarburos C17 en todos los casos confirma que la ruta catalítica preferente para la HDO de AE con catalizadores basados en Mo₂C/CNF es la de hidrodesoxigenación frente a la menor contribución de reacciones de descarboxilación. Además, se observa que a medida que se incrementa la carga de Mo, la ratio C18/C17 aumenta, lo que indica que se favorece la ruta HDO.

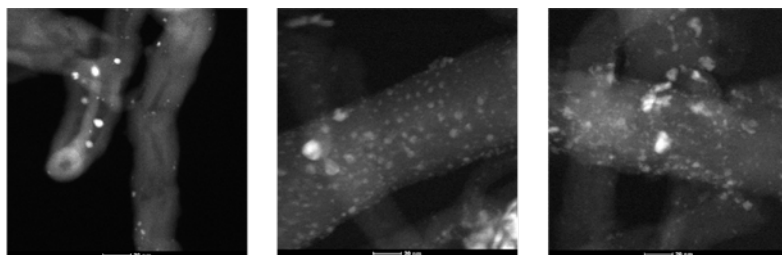


Figura 1. Imágenes STEM HAADF de los catalizadores preparados: a) 10% Mo; b) 20% Mo; c) 30 % Mo.

CATÁLISIS MEDIOAMBIENTAL

P12- $\text{BaMn}_{0.7}\text{Cu}_{0.3}\text{O}_3$ And $\text{Ba}_{0.9}\text{A}_{0.1}\text{Mn}_{0.7}\text{Cu}_{0.3}\text{O}_3$ A=Mg, Ca, Sr, Ce, La Perovskites As Catalysts For GDI Soot Oxidation.

Nawel Nawel G.¹, Díaz Verde Á.², Illán Gómez M.J.¹

1. Universidad de Alicante, San Vicente Del Raspeig, España 2. Universidad de Alicante, Alicante, España

gn11@alu.au.es

Perovskites (ABO_3) are interesting mixed oxides as their properties can be widely tunable by using different strategies, such as i) synthesis procedure, ii) selection of A and B cation, iii) partial substitution of A and/or B cation, and iv) doping. Among other uses, these solids are potential substitutes of PGM-based catalysts, and they are highly used in the current automotive exhausts to remove the pollutants before being emitted to the atmosphere. In a previous study, the authors concluded that $\text{BaMn}_{0.7}\text{Cu}_{0.3}\text{O}_3$ is the best catalyst for GDI soot removal and for CO oxidation from a series of $\text{BaMn}_{x-1}\text{Cu}_x\text{O}_3$ perovskites, due to its high amount of oxygen vacancies. Based on these statements, in this work, $\text{BaMn}_{0.7}\text{Cu}_{0.3}\text{O}_3$ and $\text{Ba}_{0.9}\text{A}_{0.1}\text{Mn}_{0.7}\text{Cu}_{0.3}\text{O}_3$ (A=Mg, Ca, Sr, Ce, La) perovskites have been synthesized, characterized, and tested as catalysts for GDI soot removal.

Materials and methods

The synthesis of the perovskites (named $\text{Ba}_{0.9}\text{A}_{0.1}\text{Mn}_{0.7}\text{Cu}_{0.3}\text{O}_3$) was carried out by the sol-gel method in an aqueous medium, using citric acid as chelating agents. For samples characterization, XRD, H_2 -TPR, XPS, and O_2 -TPD have been employed and the catalytic activity for GDI soot oxidation has been studied under fuel cuts GDI operation conditions (1% O_2 in He or 100% He).

Results and discussion

Characterization results reveal that: i) in $\text{BaMn}_{0.7}\text{Cu}_{0.3}\text{O}_3$, the hexagonal structure of BaMnO_3 changes to polytype structure due to the insertion of copper into the structure, ii) after partial substitution of A cation, it is observed a mixture of the hexagonal and polytype structures, a slight decrease in the average crystal size of perovskites, a slight modification of the cell parameters, a slight increase in the amount of oxygen surface defects and in the reducibility of manganese and, finally, an increase in the amount of oxygen desorbed during an O_2 -TPD.

As an example, in Figure 1 the Temperature Programmed soot conversion profiles in 1% O_2 for the catalysts are shown, being $T_{50\%}$ (which is the temperature to achieve the 50% of soot conversion) and CO_2 selectivity data (S_{CO_2}) included in Table 1. Note that all perovskites increase the soot conversion and all of them present a higher selectivity to CO_2 than the observed for the soot and raw BMC, being BMC-Ca, BMC-La and BMC-Sr the most active catalysts.

Catalyst	$T_{50\%}$ (°C)	S_{CO_2} (%)
$\text{BaMn}_{0.7}\text{Cu}_{0.3}\text{O}_3$ (BMC)	732	73
$\text{Ba}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Mn}_{0.7}\text{Cu}_{0.3}\text{O}_3$ (BMC-Ca)	669	93
$\text{Ba}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{Mn}_{0.7}\text{Cu}_{0.3}\text{O}_3$ (BMC-La)	669	94
$\text{Ba}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{Mn}_{0.7}\text{Cu}_{0.3}\text{O}_3$ (BMC-Mg)	693	92
$\text{Ba}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Mn}_{0.7}\text{Cu}_{0.3}\text{O}_3$ (BMC-Sr)	674	88
$\text{Ba}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Mn}_{0.7}\text{Cu}_{0.3}\text{O}_3$ (BMC-Ce)	693	94
Soot	712	47

Table 1. $T_{50\%}$ and CO_2 selectivity values

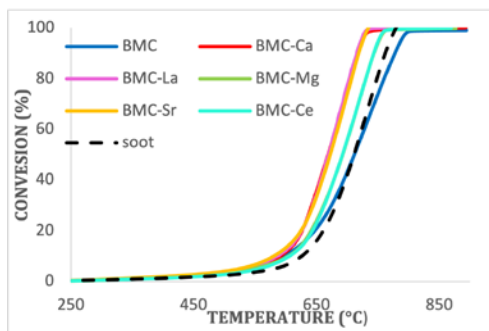


Figure 1. TPR soot conversion profiles in 1% O_2 .

Acknowledgements: The authors thank the financial support to Spanish Government (MINCINN:Proyect PID2019-105542RB-I00), European Union (FEDER) and to Generalitat Valenciana (Proyect Prometeo II 2018/076).

P13- Co Soportado En TiO_2 Para Termo-Foto Reducción De CO_2 .

Sayago Carro R., Kubacka R., Fernández García M.

CSIC, Madrid, España

rocio.sayago@csic.es

La reducción de CO_2 se ha convertido en un objetivo principal de la investigación en las últimas décadas. Una estrategia propuesta para conseguirlo hace uso de catalizadores que transforman este gas de efecto invernadero en productos con mayor interés industrial. Para ello se propone la síntesis y estudio de sistemas catalíticos que permitan una combinación sinérgica de fuentes de energía térmica y lumínica, con el objetivo principal de minimizar el consumo energético de la reacción clásica (térmica) y orientar la selectividad de la reducción de CO_2 a moléculas de interés. El uso combinado de luz y calor se analiza desde hace pocos años y se basa en combinar las superficies de energía potencial (accesibles bajo excitación térmica y lumínica) en la reacción deseada. Los estudios previos sugieren su utilidad en la reducción de CO_2 , para lo que es necesario el desarrollo de nuevos sistemas termo-foto catalíticos y su análisis.

Para ello, se ha realizado la síntesis de una serie de catalizadores de Co soportados en TiO_2 con distinto porcentaje del metal mediante métodos que permiten realizar un control morfológico y de la composición química de cada componente, así como de la interacción entre componentes del sistema (Tabla 1). El material obtenido se ha caracterizado mediante distintas técnicas básicas (DRX, UV-Vis, adsorción de N_2 Isotermas, área BET) y otras avanzadas como XPS y DRIFT in-situ.

Tras realizar estudios de actividad térmica y fotocatalítica, se ha concluido que el catalizador óptimo es el que corresponde a un 4% de Co. Dicho catalizador es capaz de realizar la reacción RGWS con producción de CO y alta eficiencia. Las condiciones óptimas de la reacción de reducción de CO_2 fueron 250°C de temperatura y presión atmosférica bajo luz UV siguiendo el proceso mostrado en la Figura 1.

Catalizador	Co %	Tamaño de partícula TiO_2 (nm)	Energía Banda Prohibida (eV)	V. Reacción ($\text{mol CO}/\text{m}^2\cdot\text{s}$)
Ti-Co	2	9.6	2.49	$6,99\text{E}-11$
Ti-Co	4	9.7	2.54	$2,58\text{E}-10$
Ti-Co	6	9.8	2.48	$1,10\text{E}-10$

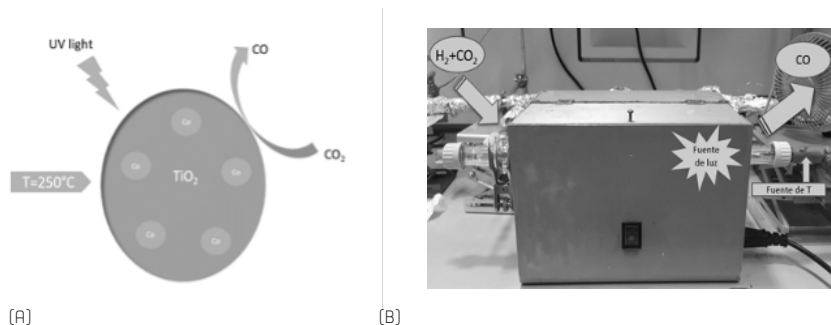


Figura 1

(A) Esquema del proceso de reacción de reducción de CO_2

(B) Fotografía del termo-foto reactor.

P14- Estudio De La Estabilidad De Catalizadores Inmovilizados Basados En TiO_2 Para La Fotodegradación De Pesticidas.

Palomo De La Fuente E.¹, Jiménez Bautista K.², Rodríguez Ramos D.³, Canle López M.³, Hermosilla Redondo D.², Gascó Guerrero A.², Bahamonde Santos A.¹

1. Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC, Madrid, España 2. E.T.S.I Montes Forestal y del Medio Natural, UPM, Madrid, España 3. Universidad de A Coruña, A Coruña, España

e.palomo@csic.es

El uso de pesticidas en la agricultura está muy extendido. Estos compuestos son tóxicos para el medio ambiente, incluso en concentraciones realmente bajas (de $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ a $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$), por lo que hace falta desarrollar procesos que consigan el tratamiento eficiente de estas sustancias y otros subproductos intermedios de degradación. En este contexto, los procesos de oxidación avanzada proporcionan una buena solución para degradar distintos tipos de contaminantes orgánicos. Dentro de estos procesos, la degradación fotocatalítica destaca al poder utilizarse en condiciones ambientales de presión y temperatura, y ser un proceso más sostenible cuando se emplea la radiación solar. En relación con la naturaleza y propiedades del catalizador utilizado, hay dos características clave a considerar. Por una parte, los catalizadores basados en TiO_2 presentan una gran estabilidad, tanto química como física, además de una alta actividad fotocatalítica con la radiación solar. Por otra parte, los catalizadores inmovilizados no necesitan una etapa intermedia de separación del efluente tratado, lo cual hace que el proceso global sea mucho menos complejo que en el caso de catalizadores que se utilizan en disolución o dispersión, reduciéndose, de este modo, los costes finales de operación. El objetivo de este trabajo ha consistido en estudiar la fotodegradación de una mezcla de pesticidas (imidacloprid, metomilo y pirimetanil, 5 ppm de cada uno) con sistemas catalíticos en forma de pellets constituidos por TiO_2 como fase activa y caolinita como soporte. Se han estudiado sus propiedades mediante distintas técnicas de caracterización (DRX, isoterma de adsorción-desorción de N_2 , porosimetría-Hg, UV-Visible, etc.) para determinar su estructura cristalina, su textura y sus propiedades ópticas. Los estudios de fotodegradación catalítica se han llevado a cabo en un fotoreactor UVA-LED ($\lambda = 385 \text{ nm}$) y se han analizado los resultados del tratamiento midiendo el Carbono Orgánico Total y los compuestos de reacción presentes en el medio mediante HPLC. Asimismo, se ha realizado un estudio de la estabilidad de estos sistemas catalíticos en distintos ciclos consecutivos de fotodegradación de 5 h de duración cada uno.

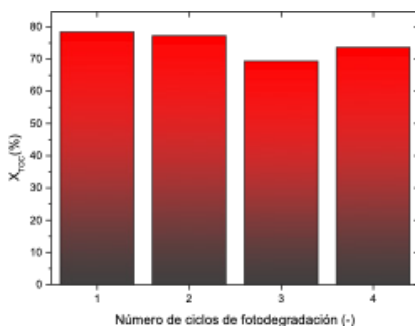


Figura 1. Degradación del TOC a lo largo de los ciclos de fotodegradación estudiados.

En todos los ciclos se ha observado que los tres pesticidas fueron degradados al 100% a las 2,5 horas de reacción y la degradación del TOC a lo largo de cuatro ciclos de tratamiento se mantuvo prácticamente constante (Figura 1) con el número de ciclos, lo cual indica que el sistema fotocatalítico estudiado presenta una excelente estabilidad mecánica y una buena actividad fotocatalítica aplicada a la degradación de la mezcla de pesticidas estudiada a lo largo de más de 20 h de uso.

Agradecimientos: Esta investigación se ha desarrollado gracias a los proyectos: RTI2018-094958-B-I00, financiado por "MCIN/AEI/ 10.13039/501100011033" y por "FEDER. Una manera de hacer Europa"; y PID2020-114918RB-I00, financiado por MCIN/AEI/10.13039/501100011033.

P16- Uncatalysed and catalysed model and real GDI soot Combustion: Obtention of kinetic parameters.

Mekki Mekki I.

Universidad de Alicante, San Vicente, España

a.garcia@ua.es

In response to the stringent CO₂ 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 that 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 [10¹¹-10¹³ #/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 6·10¹¹ #/km in Europe. Therefore, GPFs (Gasoline Particulate Filters) have been commercialised and are rapidly becoming a ubiquitous part of new GDI after-treatment systems. In the present communication, the goal is to analyse the uncatalysed 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 O₂ concentrations (0.25-1.3-16.6%). The selected catalysts [Pr_{0.2}Ce_{0.2}Pr_{0.8}O₂, Ce_{0.3}Pr_{0.7}O₂] were prepared by the direct calcination of the cerium and praseodymium nitrate precursors for 1 hour at 500°C. The catalysts obtained were characterized in terms of textural and structural properties. The detailed analysis of the results suggests that whatever the conditions tested, GDI soot is more reactive than Printex-U, [500°C, as representative temperature, see Fig.1]. From these uncatalysed tests, the reaction orders for soot conversions were obtained at medium conversion degree. For instance, the Printex-U soot shows reaction order values close to 0.73, independently on the oxygen concentration studied in this work. This is a very close value of 0.67 expected from the shrinking-core model adopted, which considers soot particles as non-porous spheres with decreasing radius as the oxidation step proceeds at the external particle surface. The effect of the O₂ partial pressure on the soot oxidation was also analysed in terms of temporal evolution of $m_{\text{soot}}/m_{\text{sootinitial}}$ (i.e. the residual soot carbon mass normalized by its initial value) versus time. Soot consumption rates clearly increases upon increasing the oxygen concentration. Considering now the catalysed reaction, catalysed combustion rate is much higher for GDI soot than for model soot, for the different selected ceria-praseodymia catalysts, CO₂ being the majority reaction products [see Fig 2, as representative example of catalysed reaction].

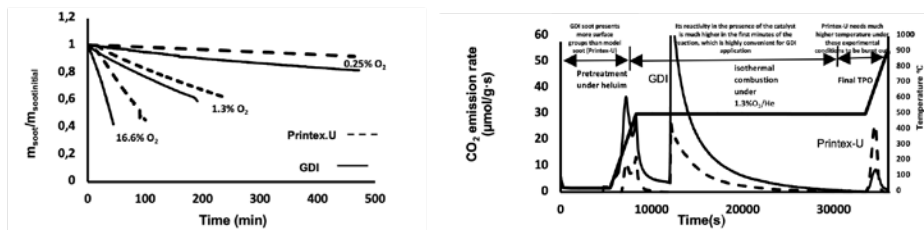


Figure 1. Effect of oxygen concentration on uncatalysed Printex-U and GDI soot oxidations at 500°C : residual soot carbon mass normalized by the initial value versus time. **Figure 2.** Comparative CO₂ emission curves for GDI and Printex-U catalysed with Ce_{0.3}Pr_{0.7}O₂ (during the whole experiment: 1) Pretreatment under He up to 500°C, 2) isothermal experiment at 500°C at X%O₂ and 3) final TPO to combust the remaining soot and conduct the carbon balance

P17- Carbon-Encapsulated Iron Nanoparticles For Hydrogen Sulfide Removal.

Abid M., oliveira Jardim E., Fullana A., Silvestre Alberio J.

Universidad de Alicante, Alicante, España

E-mail: ma125@alu.ua.es

The rapid industrial development, associated with the increase of volatile organic compounds (VOCs), has seriously impacted the environment. Among VOCs, hydrogen sulfide (H_2S) is known as a highly toxic, malodorous, flammable, and corrosive gas, which is emitted from diverse chemical processes including industrial waste-gas streams, natural gas processing, and biogas purification. The high toxicity, corrosively, and very characteristic odor threshold of H_2S , call for an urgent development of efficient desulfurization processes from the viewpoint of environmental protection and resource regeneration. In order to reduce H_2S emissions, effective technologies for have been performing. General method of H_2S removal included amine aqueous solution, adsorption process, biological methods, and fixed-bed solid catalytic oxidation processes. Ecologically and economic, low-temperature direct oxidation of H_2S to elemental sulfur using a catalytic oxidation is the preferred approach for remove H_2S -containing gas streams. A large number of catalysts made from carbon, metal oxides, clay, and others, have been studied extensively for this application. In this sense, activated carbon (AC) is an attractive catalyst for H_2S removal because it features high specific surface area, diverse functional groups, low cost, durability, and high efficiency. It is interesting to stand out that AC modified using metal oxides to promote efficiency of H_2S removal and to enhance the catalytic performance. Based on these premises, the main goal of the present study is the evaluation of the H_2S adsorption performance in carbon-encapsulated iron nanoparticles obtained from an olive mill, thermally treated at 600, 800 and 1000 °C temperatures under anaerobic conditions. These results anticipate that carbon-encapsulated iron nanoparticles exhibit a promising performance for the H_2S removal up to 360 mg/g.

Acknowledgements

Authors acknowledge financial support from the MINECO (Projects PID2019-108453GB-C21 and PCI2020-111968/ERANET-M/3D-Photocat).

P18- Desarrollo De Foto-Catalizadores Soportados De Hierro Eficientes En El Tratamiento Y La Desinfección De Aguas Residuales.

Jiménez Bautista K.

Universidad Politécnica de Madrid, Madrid, España

kjimenezbautista@gmail.com / karla.jimenez@upm.es

El agua es esencial para la vida y el desarrollo económico, estando la sostenibilidad y la resiliencia de los sistemas de producción ligados a una adecuada gestión del agua. Precisamente, se incluye el "Agua Limpia y Saneamiento" como objetivo número 6 de desarrollo sostenible de las Naciones Unidas. Por lo tanto, el desarrollo de procesos de tratamiento que permitan eliminar compuestos bio-recalcitrantes que no se pueden degradar por los actuales tratamientos convencionales, así como que utilicen reactivos respetuosos con el medio ambiente, y que sean de bajo consumo energético, es de gran importancia para nuestra sociedad y la vida en el planeta.

Los procesos de oxidación avanzada se presentan como una alternativa prometedora de tratamiento ya que pueden utilizar reactivos que no generan subproductos tóxicos, así como fuentes de energía de bajo consumo, como son las lámparas de tecnología LED o la radiación solar. Dentro de ellos, los procesos Fenton, que utilizan peróxido de hidrógeno en una reacción catalizada por el ion ferroso para producir radical hidroxilo en una cantidad suficiente para efectuar el tratamiento, presentan grandes ventajas por su alta eficiencia en la degradación y mineralización de compuestos orgánicos bio-recalcitrantes. Sus principales desventajas están asociadas a su mayor eficiencia en medio ácido, debido a una mayor solubilidad del ion ferroso, y a la generación final de lodo de hierro, inconvenientes que se pueden evitar mediante el uso de catalizadores soportados.

El objetivo principal de esta línea de investigación es el desarrollo y prueba de materiales heterogéneos con base de hierro que sirvan de catalizador soportado con mejores propiedades de eficiencia en el uso de la luz y estabilidad respecto a los materiales de hierro convencionalmente usados. Como primeros resultados en esta línea, entre otras alternativas de soporte, se han empleado nuevos foto-catalizadores de óxido de hierro ($\approx 30\%$) soportados sobre sepiolita para el tratamiento de diversos contaminantes emergentes (2,4-dinitrofenol, imidacloprid, metomilo y pirimetanil; 5-10 ppm dependiendo del compuesto y el ensayo) mediante un proceso foto-Fenton con radiación UVA-LED de 365 nm. La eficiencia de reutilización se evaluó a lo largo de sucesivos ciclos de tratamiento. La adsorción en el catalizador y la eliminación de los compuestos se analizó mediante HPLC y TOC, así como se evaluó el lavado de hierro a lo largo del proceso. Los materiales presentaron una buena eficiencia en el tratamiento de los contaminantes estudiados, obteniéndose una total degradación y casi su completa mineralización con una dosis de catalizador de 0,3 y 0,6 mg/L y la concentración estequiométrica de H_2O_2 necesaria para oxidar cada contaminante. La cinética de la reacción fue más rápida al aumentar la intensidad de corriente aplicada en la lámpara LED de 500 a 750mA. Finalmente, este catalizador resultó fácil de separar del medio de reacción gracias a sus propiedades magnéticas; así como se mostró una adecuada estabilidad y reusabilidad.

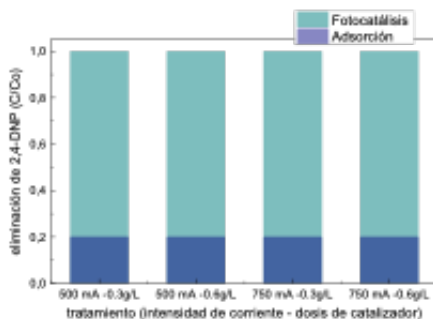


Figura 1. Eliminación de 2,4-dinitrofenol a 500 y 750 mA y concentración de catalizador de 0,3 y 0,6 mg L⁻¹.

Agradecimientos

Esta investigación se ha desarrollado gracias a los proyectos: RTI2018-094958-B-I00, financiado por "MCIN/AEI/10.13039/501100011033" y por "FEDER. Una manera de hacer Europa"; y PID2020-114918RB-I00, financiado por MCIN/AEI/10.13039/501100011033.

Martes, 12 de julio - Comunicaciones Orales

CATÁLISIS HETEROGÉNEA Y HOMOGÉNEA

011- Síntesis de $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{C}$ utilizando Ti-Fe-MOF como precursor para la obtención de alcohol furfúrico en reactor microondas y flujo continuo.

Ronda Leal M., Lázaro Ronco N., Pineda Pineda A., Romero Reyes A.Á., Luque Álvarez De Sotomayor R.

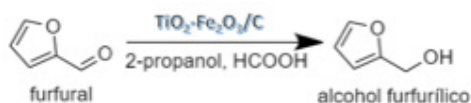
Universidad de Córdoba, Córdoba, España

q62rolem@uco.es

Introducción: Ante el interés creciente en reducir la contaminación ambiental y el efecto invernadero, la investigación ha empezado a desarrollar procesos que implican la disminución de estos problemas. Entre las alternativas estudiadas destaca la obtención de productos de alto valor añadido partiendo de residuos, contribuyendo a una economía circular. Los MOFs se definen como estructuras porosas cristalinas que forman redes mediante la unión coordinada de iones o clústeres metálicos y ligandos orgánicos multidentados, dando como resultado materiales sólidos híbridos formados por una parte metálica y otra orgánica, dando lugar a estructuras cristalinas de una, dos o tres dimensiones. En este trabajo, un compuesto plataforma derivado de la biomasa lignocelulósica, el furfural, ha sido utilizado para la obtención de su correspondiente alcohol mediante una reacción de hidrogenación utilizando catalizadores de óxidos bimetálicos derivados de MOFs como material de sacrificio en su obtención. La reacción fue llevada a cabo en un reactor en flujo continuo cuyas condiciones fueron optimizadas previamente en un reactor microondas.

Metodología: En primer lugar, se utilizó una síntesis solvotermal para la obtención del Ti-Fe-MOF deseado utilizando una sal precursora de hierro ($[\text{FeCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}]$) y la sal precursora de titanio [tetraisopropóxido de titanio] junto con el ácido tereftálico como ligando orgánico de la estructura MOF, como disolvente se empleó DMF y metanol. Esta mezcla se mantuvo a 150°C durante 24 horas antes de ser filtrada, secada y calcinada a 500°C en atmósfera inerte de nitrógeno durante 2 horas. Tras este proceso se obtuvo el óxido bimetálico $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{C}$, el cual fue utilizado para el estudio de la actividad catalítica. La reacción llevada a cabo fue la hidrogenación del furfural a alcohol furfúrico utilizando 2-propanol como disolvente principal. Las condiciones de reacción tanto en el reactor en flujo continuo como en el microondas fueron 200°C de temperatura con una concentración 0,2M de furfural. A estas condiciones se estudiaron tanto la influencia del catalizador como del ácido fórmico como donador de H_2 en la reacción química.

Figura 1- Esquema de reacción.



Resultados: Con respecto a las técnicas utilizadas para la caracterización del material fueron: difracción de rayos-X (DRX), porosimetría de adsorción-desorción de N_2 , espectroscopia FT-IR con ATR, análisis termogravimétrico (ATG) y espectroscopia de rayos-X (XPS), confirmando las propiedades texturales y estructurales esperadas del material. Por otro lado, las reacciones llevadas a cabo en el reactor microondas CEM Discover alcanzaron conversiones del 30% con selectividades de hasta el 70%, de esta forma se optimaron las condiciones de reacción para escalar la reacción al reactor de flujo continuo. En este último, tras realizar un estudio de la influencia del catalizador y del ácido fórmico, se consiguieron resultados aún más satisfactorios, con conversiones de hasta un 70% y selectividades de hasta el 100%.

Conclusiones: La síntesis de este catalizador novedoso ha hecho posible conseguir el objetivo principal del trabajo, obtener el alcohol furfúrico partiendo de una molécula plataforma de la biomasa lignocelulósica. Además, se han optimizado las condiciones de reacción de forma que únicamente se ha obtenido como único producto el deseado (selectividad del 100%).

Agradecimientos – Marina Ronda agradece al Ministerio de Universidades la concesión de ayudas para contratos predoctorales FPU20/03875.

012 - Síntesis de MOFS mediante Mecanoquímica en flujo semicontinuo.

Martín Perales A.I.^{1,2}, Balu Balu A.M.¹, Luque Álvarez De Sotomayor R.¹, Malpartida García I.²

1. Universidad de Córdoba, Córdoba, España 2. Deasyl S.A., Ginebra, Suiza

q42mapea@uco.es

El concepto de mecanoquímica hace referencia a la transformación química y fisicoquímica de sustancias en cualquier estado de agregación debido al efecto de la energía mecánica. Algunos parámetros tales como eficiencia de mezclado, transferencia de calor, transferencia de masa interfacial y la posibilidad de producción distribuida empleando sistemas modulares son las ventajas que los procesos de síntesis en flujo pueden ofrecer en comparación con los métodos convencionales. Teniendo esto en cuenta, resulta interesante su combinación con los procesos mecanoquímicos.

Entre la amplísima variedad de materiales disponibles en bibliografía preparados mediante métodos mecanoquímicos, los Metal-Organic Frameworks (MOFs) o Porous Coordination Polymers (PCPs) constituyen una gama de materiales formados por iones metálicos o nodos y ligandos inorgánicos, típicamente ácidos dicarboxílicos. En las últimas décadas, el campo de aplicación de estas redes poliméricas ha aumentado dramáticamente debido a sus excelentes propiedades fisicoquímicas, entre las que se destacan la elevada área superficial y porosidad, propiedades de poro modificables, gran cristalinidad y facilidad para ser funcionalizados.

El objetivo principal de este trabajo es la síntesis de MOFs, en concreto UiO-66(-NH₂), ya que es una serie enormemente versátil debido a su gran estabilidad frente a la humedad y productos químicos ácidos, así como la capacidad que presentan para ser funcionalizados. Para ello, se hace uso de un reactor de molineta húmeda (DYNO-Mill Research Lab) que combina el flujo con el efecto del impacto de micro-beads.

Con el fin de optimizar el método de obtención de estos MOFs, se lleva a cabo el estudio de diferentes parámetros, tales como velocidad de molineta -velocidad a la cual el acelerador es capaz de girar y agitar las micro-beads presentes en el interior del reactor-, tamaño de micro-beads, temperatura y tipo de flujo (circular o continuo), así como el estudio del tiempo de residencia. Posteriormente, estos materiales son caracterizados, funcionalizados y empleados en reacciones de valorización de biomasa.



Figura 1-Reactor DYNO-Mill Research Lab (WAB Group & Deasyl S.A.)

Los resultados obtenidos en esta contribución son comparados con los disponibles en bibliografía donde se emplean estrategias convencionales, demostrando que lo propuesto en la presente comunicación constituye una interesante y competitiva metodología de mecanoquímica, con posibilidad de hacer esta técnica escalable a nivel industrial.

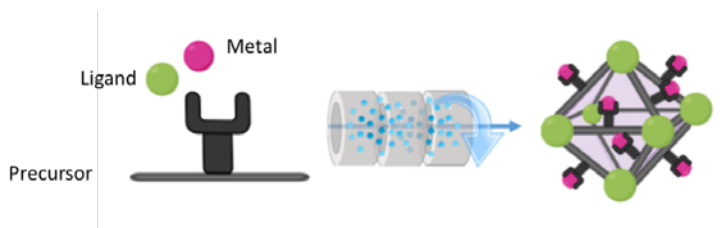


Ilustración 2-Esquema general de la preparación del MOF UiO-66-NH₂ mediante proceso mecanoquímico en flujo

Agradecimientos

A.I. Martín Perales agradece a la empresa Deasyl S.A. un contrato de investigación asociado al presente proyecto.

013- Catalizadores De Co Soportado Sobre Carbones Dopados Con Nitrógeno Para La Hidrogenación Selectiva De Nitroarenos.

Villora Picó J.J., Campello Gómez I., Ramos Fernández E.V., Pastor Blas M.M., Sepúlveda Escribano A.

Universidad de Alicante, Alicante, España

jj.villora@ua.es

La producción de aminas aromáticas a partir de la hidrogenación de los correspondientes nitrocompuestos es un proceso de gran importancia, ya que son precursores de compuestos de alto valor añadido como fármacos, colorantes o agroquímicos. Entre los catalizadores más usados para esta reacción están los basados en metales soportados sobre materiales de carbón. En los últimos años, la investigación en esta área se centra en el dopado del carbón con diferentes heteroátomos como nitrógeno, azufre o fósforo, con el objetivo de modificar las propiedades catalíticas de estos materiales. En estudios recientes con catalizadores de cobalto soportado sobre carbón activado se ha observado que el dopado con nitrógeno proporciona resultados satisfactorios en la reacción de hidrogenación de 1-cloro-4-nitrobenzeno. La preparación de carbones dopados con nitrógeno puede llevarse a cabo a partir de diversos métodos, como son el dopado de carbones ya preparados o la pirólisis de precursores con elevado contenido en nitrógeno. En este trabajo se presenta la preparación de catalizadores de Co soportados en carbones dopados con nitrógeno mediante un procedimiento muy sencillo, y el estudio de su actividad catalítica tanto en la hidrogenación de 1-cloro-4-nitrobenzeno como en la hidrogenación selectiva de 4-nitroestireno.

Los carbones se han preparado pirolizando una mezcla de melamina (fuente de nitrógeno) y citrato cálcico (fuente de carbono y generador de porosidad) a varias temperaturas. Posteriormente, se ha depositado el Co mediante impregnación húmeda para obtener un 5% en peso. Los catalizadores se han reducido previamente a la reacción a diferentes temperaturas. La reacción se llevó a cabo en un reactor tipo "batch" utilizando hidrógeno como agente reductor. Los catalizadores preparados se caracterizaron mediante diversas técnicas, como adsorción de nitrógeno a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$, adsorción de CO_2 a $0\text{ }^{\circ}\text{C}$, TEM, XPS y espectroscopía RAMAN.

Mediante espectroscopía RAMAN se ha determinado que temperaturas de pirólisis menores a $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ no generan una estructura carbonosa; por ello se han escogido temperaturas de pirólisis más elevadas. El espectro XPS N1s (Figura 1) de los soportes preparados muestra la presencia de tres tipos de nitrógeno (piridínico, pirrólico o grupos piridona y cuaternario). Además, como se puede observar, la cantidad de nitrógeno superficial disminuye de manera importante al llevar a cabo la pirólisis a $900\text{ }^{\circ}\text{C}$, a pesar de que la relación atómica superficial entre todas las especies se mantiene constante. Los carbones preparados son principalmente mesoporosos, lo que favorece el transporte tanto de los reactivos como de los productos. En cuanto a la actividad catalítica, en la Figura 2 se muestran los resultados para la hidrogenación de 4-nitroestireno para carbones pirolizados a 800 y $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ y reducidos a tres temperaturas diferentes (600 , 675 y $750\text{ }^{\circ}\text{C}$) a las 2 h de reacción y, como se puede observar, los catalizadores presentan una elevada actividad en todos los casos, variando tanto la actividad como la selectividad con las temperaturas de pirólisis y de reducción. Las muestras pirolizadas a temperaturas más bajas y, por lo tanto, con un mayor contenido en nitrógeno, presentan selectividades muy elevadas hacia la producción del 4-aminoestireno.

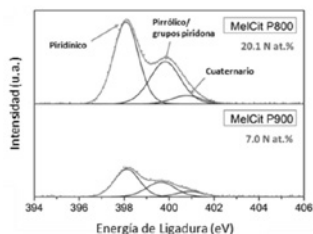


Figura 1. XPS N1s de los carbones preparados.

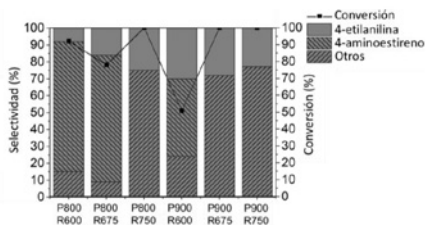


Figura 2. Resultados del test catalítico de hidrogenación de 4-nitroestireno después de 120 min.

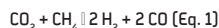
O14- Ni-Based Catalysts For Dry Reforming Of Methane DRM : Inorganic Complex Structures Vs MOF-Based Catalysts.

Martín Espejo J.L.¹, Gandara Loe J.¹, Ramírez Reina T.^{1,2}, Pastor Pérez L.^{1,2}

1. Universidad de Sevilla-Instituto de Ciencias de Materiales de Sevilla, Sevilla, España 2. Department of Chemical and Process Engineering, University of Surrey, Guildford, Reino Unido

Corresponding author: juanluis.martin@icmse.csic.es

The transition to low carbon societies demands advanced materials for CO₂ and CH₄ emissions depletion. Dry reforming of methane (Eq. 1) represents an attractive way for CO₂ and CH₄ conversion to a value-added product, i.e., syngas. Due to the endothermic nature of these reactants, high temperatures and active catalysts are needed to obtain sufficient performance. Noble metals (e.g., Ru, Rh or Pt) are typically used for this purpose but, due to their scarcity and price, the use of transition metals, such as Ni, has been under extensive researched. Coke deposition and sintering of the active phase are the main problems which face these catalysts, compromising their stability and activity. Dispersion and metal particle size are key parameters which favour the performance of the catalysts. Focusing on this idea, two potential materials with highly dispersed active phases are proposed as an alternative of the typical Ni-based catalysts supported on CeO₂, Al₂O₃ or SiO₂.



The first approach conveys the utilisation of a Ni-Ce-MOF as a mean to disperse Ni active phase over a ZrO₂ support structure. Herein, the MOF structure is synthesised and dispersed during a hydrothermal synthesis and then decomposed under controlled conditions in a thermal treatment in order to maximise the dispersion of the Ce-Ni active phases over the ZrO₂ support. On the other hand, the utilisation of a thermally stable cerium zirconate oxide structure, i.e., Ce₂Ni_xZr_{2-x}O_{7-y} pyrochlore, is studied to insert and stabilise the Ni active metal phase within the structure. In both catalysts, cerium is chosen due to the very good redox properties, which facilitate the oxidation of the carbon deposits, expanding the lifetime of the catalysts.

Different amounts of Ni have been tested in these two different structures in order to elucidate the loading effect on the catalytic performance. The Ni loading of the prepared samples was corroborated using an ICP-OES, being close to the theoretical values. The formation of Ce₂Ni_xZr_{2-x}O_{7-y} pyrochlore phase was elucidated through XRD analysis of calcined materials. Furthermore, XRD was performed on all the catalysts after reduction pre-treatment at 800 °C, observing Ni⁰ peaks associated to superficial but small Ni particles outside the catalyst structure for the pyrochlore samples. Ni⁰ peaks was only observed for the Ce-Ni MOF-based/ZrO₂ [5 wt.% Ni] sample. On the other hand, interesting results regarding Ni interaction with the support were found, obtained by XPS analysis. A stronger increment in the binding energies (eV) of Ni2p_{3/2} was observed as the Ni loading is increased in MOF-based catalysts, whereas pyrochlore materials showed a slightly lower shift tendency. Nevertheless, in both cases, the binding energy of Ni⁰ is increased as Ni loading, associated with a stronger support-metal interaction of Ni.

Lastly, the prepared materials have undergone catalytic activity tests in order to study their performance at different temperature conditions (between 500-800 °C), as observed in Figure 1. MOF-based catalysts showed the best normalised catalytic performance according to Ni loading. This fact, together with the XRD results, suggests that the Ni particles on the surface are very active since are very small and highly dispersed over the catalyst surface. Conversely, pyrochlore catalysts showed robust stability at 600 °C after 48 h, however MOF-based catalysts fallen after few hours (not showed).

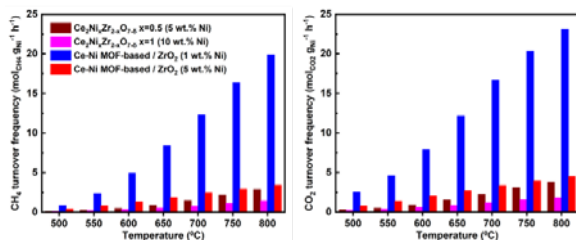


Figure 1. Normalised catalytic activity of synthesised materials from 500-800 °C at 1 atm for DRM.

CATALÍISIS MEDIOAMBIENTAL

O15- Efecto de la composición de la fase hidrosoluble del Bioaceite de Pirólisis en el reformado en fase acuosa: actividad y estabilidad del catalizador.

Justicia González J., Souza De Oliveira A., Baeza Herrera J.A., Calvo Hernández L., Heras Muñoz F., Gilarranz Redondo M.Á.

Universidad Autónoma de Madrid, Madrid, España

jessica.justicia@uam.es

La valorización de la fracción acuosa de bioaceites (FAB) constituye un hándicap importante en el aprovechamiento de biomasa mediante el proceso de pirólisis debido a su alto contenido de humedad (80-90 %) y composición muy heterogénea. El reformado en fase acuosa se revela como una alternativa prometedora, que permitiría tanto la producción de una corriente de gas rica en H_2 y/o alcanos ligeros como la eliminación de materia orgánica presente en la corriente. Este trabajo explora la influencia de la composición de dicha fracción sobre el rendimiento del proceso y, además, evalúa la estabilidad del catalizador empleado (Pt soportado en negro de humo ENSACO250, con un 3 % en peso de metal. Los ensayos se realizaron empleando FAB sintéticas consistentes en disoluciones acuosas de los compuestos más habitualmente presentes en estas corrientes: levoglucosano (LV), ácido acético (AA), hidroxiacetona (HA), furfural (FF), ácido fórmico (AF) y metanol (MT). Se realizaron ensayos de APR en discontinuo de mezclas con diferentes composiciones de los compuestos indicados previamente (Tabla 1 y Figura 1), empleando un catalizador de Pt soportado en negro de humo ENSACO250, con un 3 % en peso de metal. Los experimentos se realizaron a 220 °C, 15-20 bar y durante 4 horas, con 15 mL de disolución acuosa y 150 mg de catalizador. El seguimiento de las reacciones se evaluó a través de los parámetros de conversión de carbono orgánico total (X_{TOC}), conversión de carbono a gas (CCgas) y producción de H_2 . La estabilidad del catalizador se evaluó mediante reutilización del mismo en varios ciclos de reacción. Como se observa en la Figura 1, los valores de conversión de TOC se encuentran entre el 60 y el 80 % y los de CCgas toman valores de 25-36 %, mientras que la producción de hidrógeno, entre 13 y 32 mmol/gTOC. Los peores resultados se observan para la mezcla 2, cuya composición destaca principalmente por la escasa proporción de hidroxiacetona, siendo, sin embargo, el compuesto que, de forma individual, mejor se reforma (según estudios previos del grupo de investigación). Por el contrario, los mejores resultados corresponden a las mezclas 3 y 4, que incluyen en su composición ácido fórmico y metanol, aunque en muy baja concentración. Estos resultados ponen de manifiesto la marcada influencia que presenta la composición de la FAB sobre su reformado en fase acuosa, lo que requiere estudios particularizados para cada caso. Por último, se realizaron 3 ciclos consecutivos de reutilización del catalizador con la mezcla M4 como alimentación. En términos de X_{TOC} y CCgas, el catalizador se mostró muy estable, manteniéndose en valores de 72-79 % y 52-55 %, respectivamente. La producción de H_2 aportó valores de 36, 77 y 73 mmol/gTOC, por lo que se considera necesario continuar el estudio de estabilidad del catalizador durante a mayores tiempos totales de utilización.

Tabla 1 – Composición (en % masa) de las muestras evaluadas

	LV	AA	HA	FF	AF	MT
EQ	0.25	0.25	0.25	0.25	-	-
PR	0.50	0.25	0.20	0.05	-	-
M1	0.36	0.36	0.16	0.11	-	-
M2	0.57	0.39	0.01	0.03	-	-
M3	0.50	0.20	0.20	0.05	0.05	-
M4	0.50	0.20	0.20	0.04	0.04	0.02

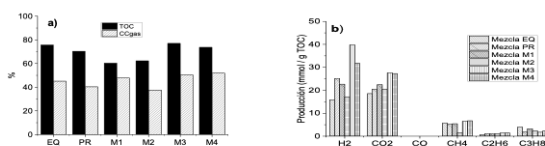


Figura 1 – a) X_{TOC} y CCgas, y b) Producción de gases para diferentes composiciones de la FAB

016- Diseño de nanoestructuras Au@MoS₂ para la fotopiezo degradación de contaminantes orgánicos.

Castilla Garrido B., Quintana González J.J., Hernández Garrido J.C., Lajaunie L.
UCA, Puerto Real, España

juan.quintana@uca.es

Las tecnologías de depuración de agua tradicionales son ineficaces a la hora de tratar aguas altamente contaminadas procedentes de la industria. Catalizadores como el TiO₂ han sido altamente investigados como alternativa a estos tratamientos debido a la capacidad fotocatalítica de estos materiales. Sin embargo, en ocasiones se necesita trabajar en condiciones de oscuridad, para lo cual, se han estudiado catalizadores basados en MoS₂, los cuales debido a su estructura 2D asimétrica son capaces de generar una respuesta piezocatalítica que genera especies reactivas de oxígeno (ROS) que permiten degradar compuestos orgánicos. En este trabajo se presenta la síntesis y caracterización de heteroestructuras core-shell Au@MoS₂ que presentan interesantes propiedades sinérgicas debido al efecto plasmónico del núcleo nanoparticulado de Au. Además, se realizó un trabajo de optimización de las condiciones de síntesis con el objetivo de modificar el shell en términos de número de capas y grado de recubrimiento. La caracterización de las nanoestructuras fue llevada cabo mediante microscopía electrónica de transmisión tanto en modo imagen (AC-HAADF-STEM) como en modo espectroscópico (STEM-EDS) en microscopio de aberraciones corregidas FEI Titan³ Themis 60-300. La evolución de la degradación de naranja de metilo fue evaluada mediante las medidas absorbancia realizadas en el espectrofotómetro UV-Vis Cary 60 (Agilent Technologies). Los estudios por microscopía (Fig.1) confirman la formación de nanoestructuras core-shell Au@MoS₂ donde estas nanopartículas de oro tienen un diámetro promedio de 9.8 ± 4.2 nm. Se observa que, al variar determinadas condiciones de síntesis, como por ejemplo la disminución de la proporción MoS₂ : Au, se obtienen menor número de capas de MoS₂, obteniéndose el mismo efecto al disminuir el tiempo de tratamiento térmico empleado en la etapa final de formación de estas estructuras. Es por ello que mediante la variación de los métodos de síntesis se han podido obtener sistemas core-shell que presentan desde 3 capas completas a capas incompletas de MoS₂. La capacidad de degradación de azul de metileno y naranja de metilo de estos catalizadores fue estudiada con el objetivo de correlacionarla con la estructura analizada por microscopía. Se observó que aquellas estructuras con capas incompletas presentan mejor respuesta para la degradación de este contaminante mediante sonicación combinada con irradiación con lámpara Xe de 300W. Además, se destaca el efecto sinérgico de las propiedades fotocatalítica y piezocatalítica, obteniéndose una mayor degradación por el efecto sinérgico core@shell que por la suma de las dos propiedades por separado (Fig.2).

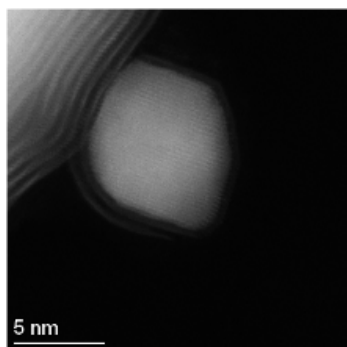


Figura 1 Imagen AC-HAADF-STEM de la estructura core-shell Au@MoS₂ sintetizada

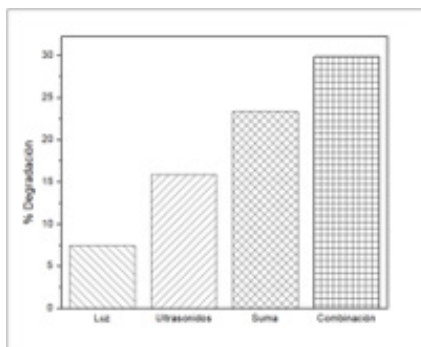


Figura 2 Porcentaje de degradación de naranja de metilo, asistido por luz, ultrasonidos y combinación de ambas

Agradecimientos

The authors acknowledge financial support from the Junta de Andalucía (FEDER-UCA-18- 106613), the European Union's Horizon 2020 research and innovation program (Grant agreement 823717 – ESTEEM3) and the Spanish Ministerio de Ciencia e Innovación (PID2019-107578GA-I00).

017- Catalizadores de Ni y CeZr para la conversión en fase acuosa de glicerol: Efecto del método de síntesis.

Vera Hincapie N.¹, Ayastuy J.L.¹, Gutierrez M.A.¹, Iriarte Velasco U.²

1. Universidad del País Vasco, Vizcaya, España 2. Universidad del País Vasco, Vitoria, España

Norberto.vera@ehu.eus

El desarrollo de procesos con materia prima alternativa a los combustibles fósiles es prioritario para la sostenibilidad medioambiental. El glicerol es una de las moléculas de la biomasa más prometedoras para progresar en el concepto de biorefinería y obtener combustibles y productos químicos de forma sostenible. Su reformado acuoso (APR) produce, entre otros compuestos de alto valor añadido, hidrógeno y líquidos parcialmente desoxigenados.

El método de síntesis del catalizador afecta a sus propiedades físico-químicas y catalíticas y, por ende, a la distribución de productos. En el presente trabajo se han preparado 5 catalizadores basados en Ni y óxido mixto Ce-Zr utilizando los siguientes métodos: impregnación (NiCeZr-IM), sol-gel (NiCeZr-SC), pseudo sol-gel (NiCeZr-SP), coprecipitación (NiCeZr-CA) y coprecipitación asistida por sonicación (NiCeZr-CS). En todos ellos, la relación molar Ce/Zr ha sido 15/85 y el contenido de Ni del 10% en peso. 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, alimentando una disolución acuosa con 10% de glicerol, y con una velocidad espacial de 12 h⁻¹. Tras separación de las fases gas y líquido, los productos gaseosos se han analizado en continuo (µGC), mientras el producto líquido ha sido analizado a posteriori (TOC, GC-FID y UHPLC).

En la Tabla 1 se muestran algunas de las propiedades de los sólidos. Todos los materiales presentan características de sólidos mesoporosos. Tanto el área superficial como el volumen de poro se ve afectado por el método de síntesis. Por TPR se encontró que el Ni²⁺ se encuentra, al menos, como tres especies: (i) NiO libre con poca interacción con Ce-Zr; (ii) NiO disperso con fuerte interacción con Ce-Zr; y (iii) NiO disuelto en la estructura de Ce-Zr. Mediante Raman y DRX se encontró que NiCeZr-IM y NiCeZr-SP presentan más vacantes de oxígeno en su estructura. Los catalizadores NiCeZr-CA y NiCeZr-CS poseen menor cristalinidad, así como una menor densidad de sitios ácidos y, a su vez, mayor contribución de sitios ácidos fuertes.

El comportamiento catalítico se ve afectado por la fase activa y por la densidad ácida del material. Los catalizadores NiCeZr-IM y NiCeZr-SC son casi inactivos en el APR de glicerol (Figura 1), a diferencia de NiCeZr-SP, NiCeZr-CA y NiCeZr-CS. El comportamiento catalítico permite correlacionar la actividad APR con la densidad de centros ácidos (en sentido opuesto) y con la mayor contribución de Ni²⁺ disuelto en la estructura del óxido mixto. Entre los catalizadores activos, NiCeZr-CA ofrece el mayor rendimiento a H₂. El producto líquido mayoritario es el 1,2-PG. Los resultados de este trabajo indican que un balance adecuado entre fase metal (Ni) fuertemente anclada en el soporte y baja densidad de centros ácidos favorecen la obtención de productos de interés con el sistema catalítico Ni-Ce-Zr.

Tabla 1- Algunas propiedades físico-químicas de los materiales preparados.

Catalizador	S _{BET} (m ² /g)	Consumo H ₂ (mmol/g)	% Ni ²⁺ disuelto en Ce-Zr	mmol _{H₂} /m ² (x10 ⁻⁴)
NiCeZr-IM	82,6	2,14	3,2	17,9
NiCeZr-SC	52,1	2,66	10,6	17,1
NiCeZr-SP	84,9	2,11	19,2	14,1
NiCeZr-CA	282,3	2,20	73,4	3,9
NiCeZr-CS	253,4	2,34	73,9	5,1

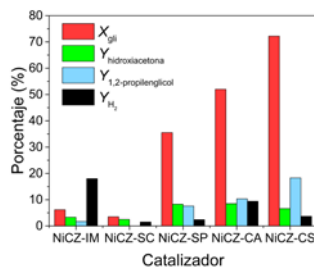


Figura 1- Comportamiento catalítico en el reformado acuoso de glicerol. Condiciones de reacción: 35 bar/235°C, 10% gli/H₂O, WHSV 12 h⁻¹, 3 h TOS.

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/EHU.

O18- Hidrodesoxigenación HDO de glicerol en fase acuosa con H₂ generado insitu: Efecto de la temperatura de reducción sobre catalizadores de Ni y Mo.

Gallego García D.¹, Ayastuy J.L.¹, Iriarte Velasco U.², Gutiérrez Ortiz M.A.¹

1. Departamento de Ingeniería Química. Facultad de Ciencia y Tecnología. Universidad del País Vasco, Leioa, España 2. DPT. de Ingeniería Química. Facultad de Farmacia. Universidad del País Vasco, Vitoria Gasteiz, España

daniel.gallego@ehu.eus

Para mitigar el cambio climático es necesario emplear recursos renovables. La biomasa tiene el potencial para sustituir a una gran fracción de los recursos fósiles como materia prima tanto en el sector energético como en el no energético (productos químicos) en las denominadas bio-refinerías. Entre la biomasa figura el glicerol, desecho en la producción de biodiesel, cuyo excedente ha de valorizarse para asegurar la rentabilidad de la industria del biodiesel. Entre las alternativas destacan los procesos termoquímicos, como el reformado con vapor, el reformado en seco, la oxidación parcial, y el tratamiento en fase acuosa, entre otros. La hidrodesoxigenación (HDO) del glicerol permite la obtención de productos líquidos de alto valor añadido, como 1,2-propanediol. Producir in-situ el hidrógeno necesario para el HDO es un enfoque muy atractivo que requiere de un catalizador activo para generar H₂ por reformado en fase acuosa (APR) y bifuncional (ácida para la deshidratación y metálica para la hidrogenación). En este trabajo se han sintetizado 3 catalizadores de níquel: (i) NiAl, por sol-gel, a partir del aluminato de níquel; (ii) 1MoNiAl, por sol-gel, añadiendo 1% Mo durante la síntesis; y (iii) 1Mo/NiAl, por impregnación de Mo (al 1%) sobre NiAl. Los sólidos preparados han

Tabla 1. Propiedades generales de los catalizadores reducidos.

Catalizador	d_{Ni}^0 (nm)	$S_{m^2/g}$	Ni^0 accesible (mmol Ni ⁰ /g _{cat})
NiAl (700°C)	13,5	43,4	0,019
NiAl (800°C)	10,7	45,0	0,076
1MoNiAl (700°C)	11,1	34,5	0,026
1MoNiAl (800°C)	12,4	33,1	0,025
1Mo/NiAl (700°C)	13,7	30,1	0,007
1Mo/NiAl (800°C)	10,6	38,8	0,012

sido caracterizados mediante diversas técnicas y se ha estudiado el efecto de la temperatura de reducción en el comportamiento catalítico en la reacción de HDO del glicerol. La reacción de HDO se ha llevado a cabo en un reactor de lecho fijo a 235 °C y 45 bar (catalizador reducido in-situ a 700 °C o 800 °C, durante 2 h) alimentando una disolución 10% glicerol/agua y con una velocidad espacial de 12 h⁻¹. El producto gas de la reacción se ha analizado por GC y el producto líquido, a distintos tiempos de reacción, ha sido analizado mediante GC-FID, HPLC y TOC. Algunas de las propiedades físico-químicas de los catalizadores se recogen en la Tabla 1. En general, al reducir a 800 °C, aumenta la superficie específica y disminuye el tamaño de cristalito del Ni⁰, excepto para el catalizador 1MoNiAl. El Ni

metálico accesible, evaluado por quimisorción de H₂, aumenta con la temperatura de reducción, excepto para el catalizador 1MoNiAl, que apenas varía. La adición del 1% de Molibdeno al catalizador NiAl mediante sol-gel e impregnación afecta al Ni metálico accesible, registrándose la máxima cantidad cuando se reduce a 800 °C el catalizador NiAl. Cuando se reducen a 700 el dopar con 1% de Molibdeno apenas modifica la conversión de glicerol ($X_{Gly} \approx 70\%$ para todos ellos), pero presentan un aumento notable en la selectividad a propilenglicol (S_{PG}) (Figura 1 A). Sin embargo, cuando se reducen a 800 °C (Figura 1 B) puede verse aumento considerable de conversión de glicerol ($X_{Gly} \approx 90\%$) para 1Mo/NiAl y una leve disminución tanto en el rendimiento de carbono a líquidos ($Y_{Líquid}$) como en S_{PG} respecto a los catalizadores reducidos a 700 °C. El grado de desoxigenación (DOR) se maximiza para todos los catalizadores al reducirlos a 800 °C, alcanzando un máximo (76,9%) con el catalizador NiAl.

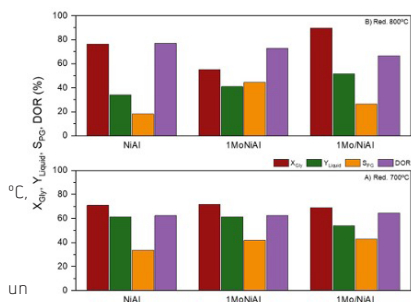


Figura 1. Conversión de glicerol, rendimiento de carbono a líquidos, selectividad a propilenglicol y grado de desoxigenación. Datos para 4 h TOS.

Agradecimientos:

Este trabajo ha sido financiado por Mineco (PID2019-106692EB-I00). DGG agradece la ayuda FPI (PRE2020-094391).

019- Precursores Tipo 20% La_{0.7}A_{0.3}NiO₃/CeO₂ Con A = Ca, Ba, Na O K De Materiales De Doble Función Para La Adsorción Y Metanación CO₂.

Onrubia Calvo J.A., Pereda Ayo B., Bermejo López A., González Marcos J.A., González Velasco J.R.

Universidad del País VascoUPV/EHU, Leioa, España

jonander.onrubia@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 CO₂ mediante su valorización a gas natural sintético (CH₄). El CO₂ se hidrogena a CH₄, a partir de H₂ producido con energía eléctrica excedentaria proveniente de fuentes renovables, a través de la reacción de Sabatier (CO₂ + 4H₂ → CH₄ + 2H₂O). Recientemente, se ha publicado el uso de Materiales de Función Dual (DFM) como una alternativa prometedora para llevar a cabo la conversión de CO₂ de corrientes diluidas. Habitualmente, los DFMs contienen un metal alcalino o alcalinotérreo (Ca, Na, Ba, K, etc.) para la adsorción de CO₂ y un metal (Ni o Ru) para la hidrogenación. Esta tecnología opera cíclicamente entre periodos de captura CO₂ e hidrogenación a metano. El objetivo del estudio es evaluar la eficiencia de los DFMs obtenidos a partir de diferentes formulaciones perovskíticas (tipo 20% La_{0.7}A_{0.3}NiO₃/CeO₂) dopadas con A = Ca, Ba, Na o K en la metanación de CO₂ proveniente de corrientes diluidas.

Los precursores catalíticos (20% La_{0.7}A_{0.3}NiO₃/CeO₂) se han sintetizado por el método combinado del ácido cítrico e impregnación húmeda, a partir de los precursores correspondientes en forma de nitratos metálicos. Las principales propiedades fisico-químicas de las muestras preparadas han sido analizadas por diferentes técnicas de caracterización: DRX, adsorción-desorción de N₂, microscopías STEM-EDX, desorción a temperatura programada (H₂-TPD y CO₂-TPD) y reducción a temperatura programada (H₂-TPR). Los ensayos de actividad catalítica, se han llevado a cabo en un reactor tubular de flujo descendente, en el interior de un horno. Durante la etapa de hidrogenación/metanación la concentración de CH₄ se monitoriza en continuo mediante un analizador FTIR Multi-Gas 2030 de MKS. Previo al ensayo, el precursor perovskítico redujo en una corriente de 10% H₂/Ar a 550 °C (2 h) para conseguir la extracción controlada del Ni del interior de la estructura perovskita.

La sustitución del La³⁺ de los precursores perovskíticos por diferentes elementos alcalinos o alcalinotérreos [Ca²⁺, Ba²⁺, Na⁺ o K⁺] influye sobre las principales propiedades fisico-químicas de los diferentes DFMs obtenidos tras su reducción. La superficie específica (S_{BET}) de los precursores dopados con Ca (47 m² g⁻¹) y Ba (41 m² g⁻¹) son significativamente superiores a las observadas para las otras 2 muestras (entorno 27 m² g⁻¹), lo que se asigna a un menor acomodamiento del dopante correspondiente por presentar una radio iónico y una estado de oxidación más diferente a los de el La³⁺. Como consecuencia, los DFMs obtenidos a partir de los 2 primeros precursores presentan nanoparticulas de Ni⁰ de menor tamaño y una mayor concentración y distribución más homogénea de los centros básicos superficiales. Ambos parámetros son críticos, ya que el CO₂ adsorbido se convierte en carbonato, que reacciona con los átomos de H disociados durante la etapa de hidrogenación, para producir CH₄ en los centros de Ni⁰. Como se puede observar en la Figura 1, estas características favorecen una mayor producción de CH₄ en todo el rango de temperaturas para las muestras dopadas con Ca y Ba, llegando a alcanzar producciones máximas de entorno a 120 μmol CH₄ g⁻¹. Este hecho sugiere que la mayor proximidad y contacto de los centros de adsorción de CO₂ y de disociación de H₂ favorece el almacenamiento del CO₂ y su posterior hidrogenación a metano con el H disociado en los centros de Ni⁰ adyacentes.

En conclusión, se han sintetizado formulaciones del tipo 20% La_{0.7}A_{0.3}NiO₃/CeO₂ (con A = Ca, Ba, Na o K) como precursores de DFMs activos y estable para la adsorción e hidrogenación de CO₂. Los resultados obtenidos sugieren que el dopaje con Ca y Ba maximizan la eficiencia del catalizador por una mayor proximidad entre los centros de almacenamiento e hidrogenación de CO₂. Agradecimientos: Al Ministerio de Ciencia e Innovación (PID2019-105960RB-C21) y al Gobierno Vasco (IT1297-19) por el apoyo económico y a la UPV/EHU por la beca de investigación postdoctoral de JAOC (DOCREC20/49).

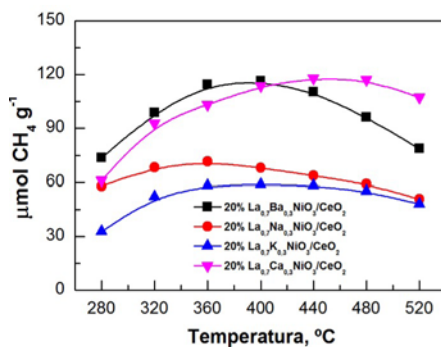


Figura 1- Evolución de la producción de CH₄, para los catalizadores obtenidos a partir de perovskitas del tipo 20% La_{0.7}A_{0.3}NiO₃/CeO₂ (con A = Ca, Ba, Na o K).

Martes, 12 de julio - Comunicaciones Flash-Oral

CATÁLISIS MEDIOAMBIENTAL

F14- Oxidación catalítica de cloruro de vinilo sobre catalizadores de $\text{SrCO}_3\text{-Co}_3\text{O}_4$: efecto del medio de síntesis.

Gil Barbarin A., Gutiérrez Ortiz J.I., López Fonseca R., De Rivas Martín B.

Universidad del País Vasco/EHU, Bilbao, España

amaya.gil@ehu.es

La oxidación catalítica de COV clorados se presenta como una estrategia óptima para el control de emisiones con este tipo de contaminantes. En este sentido la elección de un catalizador adecuado [activo y selectivo hacia los productos deseados] resulta esencial para lograr el éxito deseado. A día de hoy, catalizadores basados en óxido de cobalto han demostrado ser eficaces en de un amplio campo de reacciones catalíticas, resultando más activos y selectivos en la oxidación de cloruro de vinilo (CV) frente a otros óxidos de metales de transición. No obstante, estos óxidos presentan ciertos inconvenientes tales como una lenta oxidación-reducción y una considerable actividad de cloración. Estrategias como la optimización del método de preparación y/o el dopaje con metales de transición normalmente conllevan a un mejor comportamiento catalítico. Por consiguiente, este trabajo se centra en la síntesis controlada de nanotubos de óxido de cobalto (ruta basada en el efecto Kirkendall) modificados con SrCO_3 (relación Sr/Co = 0,4). Los catalizadores han sido caracterizados y evaluados en la eliminación de 1000 ppm de CV. En este estudio se ha analizado el efecto del medio de síntesis en el comportamiento de los catalizadores obtenidos. Las muestras se prepararon mediante una ruta de precipitación con ligeras modificaciones en el medio.

- SrCo-E: se preparan dos disoluciones etanólicas de $\text{Sr}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ y $\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ 0,008 y 0,02 M respectivamente a las que se añade una disolución etanólica de urea 0,174 M.

- SrCo-A: se preparan disoluciones etanol+agua de $\text{Sr}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ y $\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ de la misma concentración a las que se añade una disolución etanólica de urea 0,174 M.

En ambos casos la mezcla se mantiene bajo agitación a 65 °C durante 4h.

- SrCo-2E: una disolución etanólica de $\text{Sr}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ 0,028 M se mezcla con una disolución etanólica de urea 0,174 M durante 4 h a 65 °C. Transcurrido este tiempo se añaden dos disoluciones etanólicas de $\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ y urea de la misma concentración y se mantiene la mezcla otras 4 h bajo las mismas condiciones. Los precursores se recogieron mediante filtración, lavando con etanol, y se secaron a 80 °C. Finalmente se calcinaron en una mezcla de 5% O_2 /He a 350 °C y 500 °C. En la Tabla 1 se resumen las principales propiedades físico-químicas de las muestras preparadas. Los resultados revelan que la introducción del SrCO_3 inhibe la cristalización del Co_3O_4 y aumenta la superficie específica de los catalizadores. Sin embargo, no se aprecian diferencias reseñables en función de su preparación. No obstante, en cuanto a la relación de las especies de Sr y Co detectada mediante SEM-EDX si se aprecian diferencias significativas, siendo la muestra SrCo-A la que presenta una mayor homogeneidad de ambos elementos. En las otras dos muestras se aprecia un enriquecimiento superficial de especies de Sr. En cuanto a la actividad catalítica (Figura 1), la incorporación de carbonato de estroncio mejora considerablemente el comportamiento catalítico respecto al óxido de cobalto puro. No obstante, cabe destacar un ligero descenso en la actividad para las muestras SrCo-A y SrCo2E en el rango de temperatura comprendido entre 275 y 375 °C, debido posiblemente a la acumulación de ácido clorhídrico en la superficie del catalizador y la consiguiente destrucción de los centros activos. Esta cloración principalmente de las especies de Sr conlleva a una considerable pérdida de actividad en sucesivos ciclos, siendo por tanto la muestra SrCo-A, (que presenta un menor enriquecimiento en Sr superficial) la que presenta un mejor comportamiento en cuanto a estabilidad. Debe destacarse que no se detecta CO en el transcurso de la reacción y los escasos subproductos clorados (el principal CCl_4) con concentraciones inferiores a 35 ppm desaparecen a altas temperaturas.

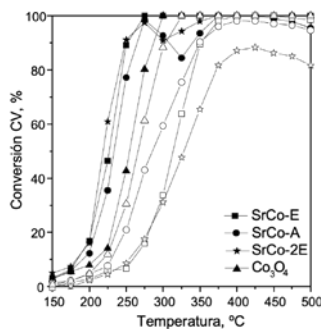


Figura 1- Curvas de ignición de CV sobre los catalizadores sintetizados (sólidos 1º ciclo, vacíos 2º ciclo).

Tabla 1- Propiedades de los catalizadores sintetizados.

Catalizador	Relación Sr-Co		S_{BET} , m^2g^{-1}	$d_{\text{Co}_3\text{O}_4}$, nm^3	Acidez, $\mu\text{mol NH}_3\text{g}^{-1}$
	ICP	EDX			
Co_3O_4	---	---	19,1	22	98,4
SrCo-E	0,44	0,66	32,1	9	73,1
SrCo-A	0,46	0,43	27,6	9	61,7
SrCo-2E	0,47	0,85	30,8	12	76,5

F15- Desarrollo de catalizadores Tiorresistentes para el acoplamiento de tecnologías Denox en motorización Diesel.

Molina Ramírez S.¹, Cortés Reyes M.¹, Herrera Delgado C.¹, Larrubia Vargas M.Á.¹, Epling W.S.², Alemany Arrebola L.J.¹

¹. Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ciencias, Universidad de Málaga, Málaga, España ².

Department of Chemical Engineering, University of Virginia, Charlottesville, va, Estados Unidos

smolina@uma.es, luji@uma.es

En las últimas décadas, se han desarrollado y perfeccionado diferentes estrategias y tecnologías deNO_x de elevada eficacia en respuesta a las regulaciones cada vez más estrictas de las emisiones en el sector del automóvil. Dos tecnologías catalíticas ampliamente utilizadas para este propósito son el Almacenamiento y Reducción de NO_x (NSR) y la Reducción Catalítica Selectiva (SCR) en motorización diésel. El acoplamiento entre una trampa de NO_x seguido de un catalizador NH₃-SCR conduce a una mejora de la selectividad a N₂, ya que el NH₃ no deseado producido en el catalizador NSR se almacena y reacciona en el sistema SCR consecutivo, se habla de sistemas híbridos. Debido a la presencia de soot en los gases de escape o de azufre en los combustibles, es necesaria la búsqueda de materiales resistentes a este tipo de especies estudiando cómo estos contaminantes afectan a su actividad catalítica, en este sentido, el estudio de la tiorresistencia resulta clave en la determinación de una adecuada formulación del sistema híbrido catalítico, atendiendo a las condiciones reales de operación. El objetivo del presente estudio ha sido el desarrollo y mejora de un sistema catalítico híbrido, NSR-SCR, en forma de monolito, a partir de una formulación base. Así, el catalizador NSR se ha sintetizado mediante impregnación a humedad incipiente en dos etapas con calcinación intermedia: primero se incorporaron los elementos Pt-Ag-Sn con 0.4, 0.04 y 0.04 at-nm⁻², respectivamente, a partir de la disolución de los precursores, sobre un monolito de cordierita con un recubrimiento de alúmina (0.09 g-cm⁻³, Johnson Matthey) y después se incorporaron los elementos alcalinos, Ba-K (3.5 y 1.5 at-nm⁻²). La cantidad de fase activa total seleccionada fue del 2 % en peso del monolito. Como catalizador SCR, se ha partido de la fase gel sintetizada de una zeolita SSZ-13 con estructura tipo chabazita conteniendo un 2% en peso de Cu mediante un método hidrotermal asistido con ultrasonido nombrada como 2Cu-SSZ-13. Ambos materiales fueron completamente caracterizados mediante DRX, SEM-EDX y XPS. Se ha analizado la actividad en un reactor tubular de lecho fijo en régimen isotermo y transitorio del sistema NSR+SCR utilizando un analizador FTIR MKS 2030 para el registro online de la concentración de los gases a la salida. Se utilizaron condiciones cíclicas alternantes pobres (3%O₂) y ricas (1%H₂) de combustible manteniendo la concentración constante de NO (600 ppm), CO₂ (3000) y H₂O (1.5%) balanceados en N₂ y se modificó la velocidad espacial entre 80,000 y 160,000 h⁻¹ y la temperatura en un rango de 200 y 350 °C. Para el estudio de tiorresistencia se diseñaron experimentos de exposición prolongada a SO₂ (200 ppm) y posterior regeneración con H₂ (deSO_x). En la tabla se presentan los resultados de conversión de NO_x y la cantidad de azufre retenido (SO₂).

Tabla 1. Eliminación de NO_x a 300 °C y 80,000 h⁻¹

Muestra	Conversión NO _x (%)			
	Fresca	Post-SO ₂	Post-regeneración	
Pt-Ba-K/Al ₂ O ₃	22.64	8.82	12.96	0.059
Pt-Ag-Sn-Ba-K/Al ₂ O ₃	27.49	12.78	18.44	0.047
Pt-Ag-Sn-Ba-K/Al ₂ O ₃ + 2Cu-SSZ-13	29.91	16.90	20.80	0.067

Para los catalizadores frescos, la incorporación de Ag y Sn al catalizador base NSR, Pt-Ba-K/Al₂O₃, provocó un aumento de un 5 % de la conversión de NO_x, y una menor capacidad de retención de SO₂ (20 %). El sistema de doble lecho catalítico NSR+SCR, presenta una conversión de NO_x del 30% y el máximo de retención de óxido de azufre(0.067), debido a la presencia del catalizador de Cu-SSZ-13. Tras la admisión de SO₂, los valores de conversión de NO_x se reducen para todos los sistemas. Tras la regeneración, a pesar de registrar conversiones menores, se observa el efecto positivo del acoplamiento del doble lecho. El sistema híbrido catalítico acoplado NSR+SCR desarrollado presenta una formulación optimizada y adecuada para la capacidad de deNO_x en presencia de azufre y a velocidad espacial similar a la presente en el escalado en ensayos a banco-motor.

Agradecimientos: S.M.R agradece a la beca FPI (PRE-2018-086107) del Ministerio de Economía y Competitividad. Los autores quieren agradecer al Proyecto CTQ2017-87909-R el soporte financiero.

F16- Selección y optimización de mezcla zeolita/catalizador para el proceso de Metanación asistida con adsorción de H₂O.

Gómez Alonso L., Martínez Berges I., Navarro López M.V., Murillo Villuendas R.
 Instituto de Carboquímica, Zaragoza, España

lgomez@icb.csic.es

La producción de gas natural sintético, GNS (metano), a partir de hidrógeno renovable y de CO₂ proveniente de procesos de captura de CO₂, puede ayudar en un corto/medio plazo en la transición hacia un escenario energético basado en un mayor uso de energías renovables mientras que se reduce la dependencia de combustibles fósiles, como el gas natural. Dentro de las tecnologías de producción de GNS de alta calidad se encuentra la metanación asistida con adsorción de H₂O. En este proceso se combinan un catalizador y un material adsorbente que retira el vapor de H₂O producido durante la reacción de metanación de CO₂ con H₂, favoreciendo así la producción de CH₄. El objetivo de este trabajo es determinar las prestaciones de distintos materiales adsorbentes (zeolitas) en un proceso de metanación asistida cuando se combinan con un catalizador comercial, así como optimizar la proporción zeolita/catalizador con el fin de maximizar tanto la pureza como la producción de CH₄. Este estudio se ha llevado a cabo en un reactor de lecho fijo a escala de laboratorio acoplado a un espectrómetro de masas. Los materiales seleccionados han sido un catalizador comercial de Rodio y diferentes zeolitas comerciales (Z3A, Z4A, Z5A, Z13X), cuyas prestaciones ya fueron analizadas previamente. De acuerdo con este estudio previo, se ha llevado a cabo el proceso de metanación asistida a 275 °C, presión atmosférica y empleando una mezcla H₂/CO₂ en proporciones estequiométricas según la reacción de metanación [4H₂ + CO₂ ⇌ CH₄ + 2H₂O]. En la Figura 1 se muestran los resultados obtenidos al emplear una relación molar de zeolita/catalizador de 5:1. En estas condiciones, las zeolitas 13X y 4A resultaron las más prometedoras desde el punto de vista de máxima pureza de CH₄ obtenida y duración del tiempo en el que se obtuvo dicha pureza máxima [pre-breakthrough]. Estas dos zeolitas se estudiaron en condiciones más favorables para la metanación [menor velocidad espacial] (ver Figura 2), permitiendo así acentuar las diferencias entre ambas. En estas condiciones, la zeolita 4A permitió alcanzar una pureza máxima de CH₄ de 85 %vol, notablemente superior a la pureza de 73.1 %vol obtenida a una mayor velocidad espacial (Figura 1). Una vez seleccionada la Z4A, la pureza de CH₄ se incrementó hasta un 92.3 %vol disminuyendo el ratio Zeolita/Catalizador desde 5:1 a 4:1.

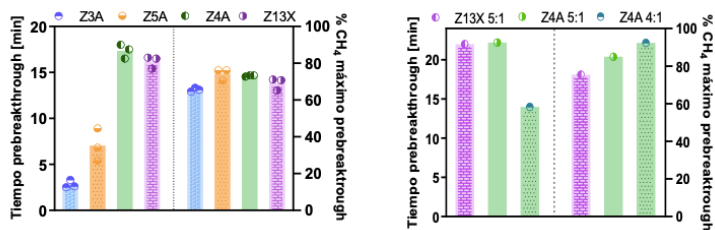


Figura 1- Duración y pureza de CH₄ del prebreakthrough obtenidos en el proceso de metanación asistida a 275 °C, 0.58 kg_{CO2}/kg_{cat}-h y distintos adsorbentes de H₂O

Figura 2- Duración y pureza de CH₄ del prebreakthrough obtenidos en el proceso de metanación asistida a 275 °C, 0.45 kg_{CO2}/kg_{cat}-h y distintos ratios catalizador/adsorbentes.

Agradecimientos - Este trabajo ha sido financiado por el proyecto RTI2018-095575-BI00 con fondos de MCIN/AEI/10.13039/501100011033/ y FEDER Una manera de hacer Europa, y por el proyecto INV01B2 de la convocatoria de proyectos I+D centrados en las líneas RIS3 (2018-2020) de la Diputación General de Aragón (DGA). Isabel Martínez agradece la ayuda RYC2019-026929-I financiada por MCIN/AEI/10.13039/501100011033 y por el FSE invierte en tu futuro. Laura Gómez agradece a la DGA por la beca predoctoral recibida.

F17- Operando DRIFTS Study Of Fischer-Tropsch Synthesis Using CO₂-Rich Syngas Over Fe-Based Catalysts.

Blay Roger J.R., Bobadilla L.F., Ramírez Reina T., Odriozola J.A.

Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla, Sevilla, España

[*] ruben.blay@icmse.csic.es

From the viewpoint of the industrial catalytic processes, the relevance of operando methodology approach is fundamental to achieving a rational design of new and optimized catalysts. The operando spectroscopic methodology has been widely applied for studying catalyst materials and/or catalytically active species under working conditions together with simultaneous evaluation of catalytic performance. Nevertheless, important challenges remain in the operation mode for such measurements especially under technically demanding reaction conditions such as the Fischer-Tropsch synthesis (FTS). The pressure gap is one of the most important gaps to be filled to address the study of catalysts under technologically relevant conditions. In our research group, we are exploring several approaches for mimicking industrial catalytic processes and getting insights into the reaction mechanism under realistic conditions. This contribution provides a detailed mechanistic study of FTS reaction and the influence of potassium on promoted Fe-based catalysts using time-resolved Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy (DRIFTS) coupled with Mass Spectrometry (MS). The reaction was investigated over 10%Fe/TiO₂ and 10%Fe-5%K/TiO₂ catalysts at 250 °C, 6 bar, and using a CO₂-rich syngas [5.9% CO₂, 21% CO and 42% H₂ diluted in Ar] simulated from biomass gasification streams. Firstly, the catalysts were activated at 400 °C for 1 h in 10% H₂/Ar flow. As can be observed in Figure 1, the addition of potassium favors the chain growth and favors the CO insertion while the unpromoted catalyst accumulates formate species on the support and present a minor FTS activity.

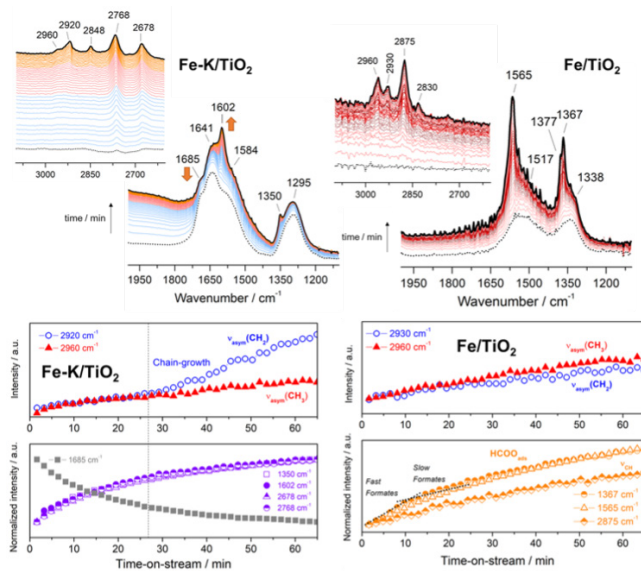


Figure 1. DRIFTS evolution profiles for Fe/TiO₂ and Fe-K/TiO₂ catalysts

F18- Tuning Carbophilicity In Supported Ni Nanocrystal Catalysts For Methane Decomposition: Nanoscale Effects Of Alloying With Ga.

Atashi N.¹, Alves L.^{2,3}, Mendes A.^{2,3}, Prieto G.¹

1. ITQ, Instituto de Tecnología QuímicaUPV-CSIC, Valencia, España **2.** LEPABE- Laboratory for Process Engineering, Environmental, Biotechnology & Energy, Faculty of Engineering, University of Porto, Porto, Portugal **3.** ALICE - Associate Laboratory in Chemical Engineering, Faculty of Engineering, University of Porto, Porto, Portugal

*Email: prieto@itq.upv.es

Introduction: The increase in CH₄ and CO₂ emissions has intensified global warming, thus sparking the scientific community's interest in finding energy vectors alternative to carbon-based fuels, among which hydrogen stands out. The catalytic methane decomposition (CMD) is instrumental to produce CO_x-free, so-called turquoise hydrogen, e.g. from methane-rich natural gas or biogas feedstocks, whilst concomitantly fixing carbon in the form of elemental carbon. Nanoparticle nickel is known to be one of the most effective metals to catalyze CMD. However limited catalyst stability, due to the blockage of active metal sites by carbon deposits, and the detachment of metal nanoparticles from the catalyst surface through tip-growth carbon filament growth mechanisms, remain as major challenges towards long-term operability. Inducing carbon base-growth mechanisms and improving catalyst regenerability via partial hydrogenative gasification of carbon deposits are considered promising strategies to address these challenges. Tip-growth and particle detachment phenomena have been associated to dissolution of C adatoms and diffusion across the catalytic metal nanocrystals. While Ni shows a significant solubility for carbon at CMD conditions, metals such as Ag, Au, In, Ga, or Ge show insignificant solubility for carbon and thus behave as carbon-rejecting structures. Here, we fundamentally investigate the effects of incorporating Ga into SiO₂-supported Ni nanocrystals on the structure, CMD performance, carbon product nanostructure and catalyst stability/regenerability.

Experimental: A series of NiGa/SiO₂ with different Ga:Ni atomic ratios [0-50] has been synthesized from solutions of the corresponding nitrate precursors by the incipient wetness impregnation, followed by NO-assisted metal nitrate decomposition at 350°C to achieve metal nanocrystals of about 15-20 nm. Catalysts have been characterized by XRD, ICP-OES and TPR. Initial CMD rates were determined in a 9 mm tubular quartz reactor, at CH₄ conversion <20% [GHSV = 0.3-1 mL CH₄ mg cat⁻¹ min⁻¹]. Outflow gases were analyzed by online mass spectrometry (Omnistar, Pfeiffer). The structure of carbon side-products was studied with Raman spectroscopy.

Result and discussion: Figure 1a shows powder XRD patterns for Ni-Ga/SiO₂ with different nominal Ni:Ga ratios after reductive activation. For all catalysts up to the atomic ratio of Ga/Ni 40:60, only diffractions for Ni fcc are detected, indicating that Ga has incorporated into the Ni lattice. This is supported by the progressive expansion of the Ni fcc unit cell size with increasing Ga loading. Incipient signals for GaNi intermetallics are only detected at Ni:Ga=50:50 (Fig. 1b). Figure 2 shows the CMD initial reaction rate per unit mass of Ni. As observed, monometallic Ni/SiO₂ is the most active catalyst. Incorporation of Ga leads to a drop in activity. However, an optimal reaction rate for Ga/Ni ratio of 20:80 is observed among the bimetallic catalysts. Raman studies of the carbon deposits after 2 min on-stream suggest that the incorporation of Ga into the Ni matrix provokes a decrease in the AG/AD and of A2D /AD band ratios, indicating an increase in the number of structural defects and lower graphitization degree. The implications of these differences induced in the atomic structure of the carbon deposits on their susceptibility towards gasification, in view of the cyclic hydrogenative regeneration of the catalysts, shall be presented in the extended contribution

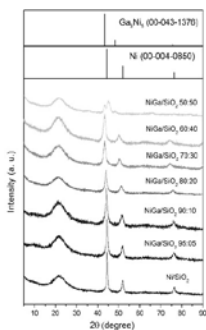


Figure 1 a) X-ray diffractograms and b) evolution of Ni (111) d-spacing with Ni:Ga atomic ratio for NiGa/SiO₂ catalysts after reduction at 750°C.

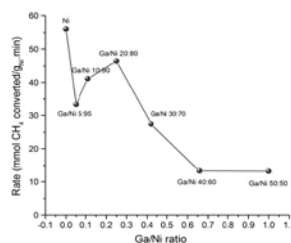
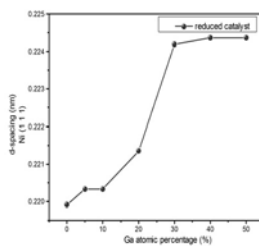


Figure 2) Initial CMD reaction rate for the series of NiGa/SiO₂ with different Ni:Ga ratios.

F19- Interplay Of Lewis Acidity And Metallic Functionalities In The Catalytic Lignin Hydrodepolymerization For Marine Biofuel Production.

Peláez Fernández R., Llopis Pérez S., Hormigón Ausejo Z., Domine M.E., Prieto González G.
 Instituto de Tecnología Química, ITQCSIC-UPV, Valencia, España

e-mail: prieto@itq.upv.es

Introduction: The growing environmental concern has led to the tightening of international laws and regulations, making it necessary to develop new renewable alternative fuels to replace the current fossil-based crude oils used in the maritime industry. In this context, the valorisation of lignin from residual biomass is postulated as one of the most relevant options to obtain a wide range of high value-added chemicals. Lignin constitutes a major component of lignocellulosic biomass (20–30%), and its effective depolymerization can produce biogenic heavy fuel oil (HFO) for marine purposes, main objective of this project. Herein, we assess the role of Lewis acidity and Ru metallic catalytic functionalities, as well as the spatial proximity thereof, on the hydrodepolymerization of crude lignin oil (CLO).

Experimental: Supported metal oxides ($MO_x@S$) were prepared by depositing a monolayer content (ca. 5 at/nm²) of the corresponding oxide (MO_x where M = W, Ta, Zr, Sc, Y and La) on mesoporous carriers ($S = \text{II-Al}_2\text{O}_3$ and ZrO_2) by incipient wetness impregnation. Ruthenium nanoparticles were incorporated on the series of the $MO_x@S$ materials by a second impregnation step, when required. $\text{Ru}@S$ catalysts were synthesized similarly. Catalytic tests were performed in SS316 autoclaves (35 mL). The feed consists of a methanolic solution of lignin oligomers obtained by aldehyde-assisted lignin fractionation at Bloom Biorenewables [MeOH:lignin mass ratio: 5:1]. Tests were run at 523 K under vigorous stirring (955 rpm), under a H_2 pressure of 20 bar (initial, at RT). The degree of depolymerization (after 48 h) was determined by gel permeation chromatography (GPC). The molecules resulting were qualitatively identified by GCxGC-MS, combined with the use of HSQC-NMR to confirm the cleavage of characteristic bonds in the initial lignin oligomers. Additional experiments with lignin-type bond model molecules, featuring II-O-4 or II-II linkages, were carried out to decouple catalytic effects on each type of bond. In this case, lighter product compounds were identified and quantified by GC-MS and liquid NMR, and GC-FID respectively.

Results and discussion: Catalytic tests with a lignin model compound with II-O-4 linkages reveal a higher bond cleavage activity for those catalysts with increasingly stronger Lewis acidity. This behaviour was also observed when technical lignin oils were processed, reaching 70% average molecular weight (MW) reduction with respect to the feed ($MW_0 = 1500\text{--}1800$ Da), with the strongest acid catalysts: $\text{WO}_3@S$ (Figure 1A). Analysis of the final products mixture revealed that 80% of the products correspond to dimer, trimer and monomer compounds, suggesting a high depolymerization activity, but limited hydrodeoxygenation (HDO) capacity, which is necessary to obtain HFO with higher specific energy contents. In order to improve this functionality, studies about the influence of the presence of metallic Ru (a metal with high intrinsic HDO activity) and the spatial proximity between both types of sites (physical mixture or a composite material) on the HDO performance were carried out. Direct contact of Ru and Lewis acid sites was found to be detrimental for lignin depolymerization and to boost undesired gaseous products (likely via overcracking and hydrogenolysis paths), reducing the yield to liquid products, at increasingly higher Ru loadings. Better performances are achieved with spatially distant Lewis acid and metal sites. The bimodal catalyst optimization approach enables yields >68% to liquid products with 66% reduced molecular weight at remarkably mild operation conditions (Figure 1B).

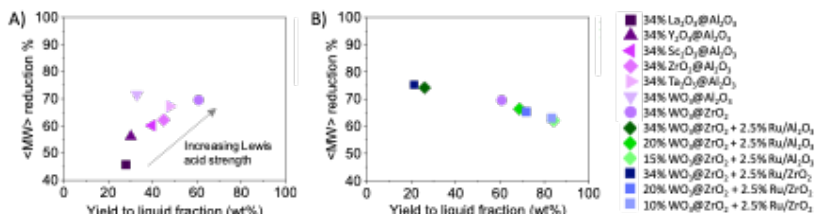


Figure 1- Lignin hydrodepolymerization performance, evaluated by the MW reduction and yield to liquids, as a function of: A) Lewis acid strength. B) Ru loading as hydrodeoxygenation catalyst, blended with $\text{WO}_3@ZrO_2$. Conditions: 1g of CLO from Bloom Renewables Ltd. % mol catalyst in M basis.

Acknowledgements: This work 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.

CINÉTICA, SIMULACIÓN Y OPTIMIZACIÓN

F21- Simulación De La Metanación De CO_2 En Reactores De Lecho Fijo No Isotermos.

Gómez Bravo E., Pereda Ayo B., Bermejo López A., González Velasco J.R.

Universidad del País Vasco, Leioa, España

elena.gomez@ehu.eus

La hidrogenación de CO_2 ($\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$) permite el almacenamiento de energía utilizando CH_4 como vector energético. El hidrógeno se obtiene de una fuente renovable (p.e. excedente de energía eléctrica renovable), mientras que el CO_2 se captura de un foco emisor o del propio ambiente. La reacción es altamente exotérmica y puede provocar un aumento excesivo de la temperatura que conlleva limitaciones termodinámicas o deterioro del catalizador. En este contexto, el objetivo del trabajo es analizar mediante simulación el efecto de la actividad de los catalizadores en los perfiles de conversión y temperatura de un reactor no-isotermo

de escala industrial. Para ello, se han preparado catalizadores con diferente carga de Ru o Ni y se ha determinado su actividad catalítica en un micro-reactor isotermo. Mediante impregnación húmeda se han preparado 6 catalizadores con diferente carga de Ni (5, 10 y 15%) y Ru (1, 3 y 5%) soportados sobre $\text{II-Al}_2\text{O}_3$ y calcinados a 500 °C. Se han caracterizado por fisiorción de N_2 , quimisorción de H_2 , DRX y H_2 -TPR. Para evaluar la actividad catalítica, se ha utilizado un reactor de acero inoxidable cargado con 0,5 g de catalizador y con una alimentación de CO_2 de 40 mL/min ($\text{CO}_2:\text{H}_2:\text{N}_2=1:4:1,25$). La incorporación de Ni y Ru al soporte $\text{II-Al}_2\text{O}_3$ conlleva una reducción de la superficie específica (159-192 m^2/g), especialmente con cargas elevadas. Mediante H_2 -TPR se deduce que el Ru se reduce completamente a 150 °C, mientras que el Ni requiere temperaturas superiores, del orden de hasta 875 °C para la muestra 5%Ni/ Al_2O_3 . Se han obtenido dispersiones metálicas de alrededor del 6% para Ni y del 10% para Ru, independientemente de la carga metálica. La Figura 1 muestra la evolución de la conversión de CO_2 con la temperatura para los catalizadores de Ni (a) y Ru (b). Se observa una mayor actividad intrínseca del Ru con respecto al Ni; a 350 °C el catalizador 15Ni muestra una conversión del 59% mientras que el 5Ru del 70%. El aumento de la carga metálica de Ni y Ru se traduce en un aumento de la actividad catalítica, promocionando la conversión a bajas temperaturas y obteniendo conversiones más próximas al equilibrio. El balance de materia del reactor se ha resuelto con una ecuación cinética potencial. Mediante técnicas de optimización se han obtenido los valores del factor pre-exponencial, orden de la reacción y energía de activación que mejor describen los resultados experimentales para cada catalizador, mostrados como líneas continuas en la Figura 1. Las ecuaciones cinéticas obtenidas se han utilizado para simular el comportamiento de un reactor de flujo pistón no isotermo y refrigerado externamente. La Figura 2 muestra los perfiles de conversión (a) y temperatura (b) con la longitud del reactor para los catalizadores 1Ru y 3Ru. Dada la mayor actividad del catalizador 3Ru (línea gris), el calor generado no puede ser fácilmente disipado y la reacción se dispara dando lugar a un aumento brusco de la conversión y la temperatura. Se observa un punto caliente que alcanza los 650 °C y disminuye la velocidad de reacción por limitaciones termodinámicas. A partir de este punto, la retirada progresiva de calor por parte del refrigerante disminuye la temperatura y permite un aumento progresivo de la conversión que alcanza un valor del 93% a la salida del reactor. Por el contrario, la menor actividad del catalizador 1Ru (línea negra) permite una mejor gestión del calor generado y se obtiene un aumento más progresivo de la conversión y la temperatura. La temperatura del punto caliente se reduce a 414 °C, evitando posibles envejecimientos acelerados de los catalizadores, y la conversión de CO_2 a la salida del reactor [90%] no se ve penalizada.

Agradecimientos. Ministerio de Ciencia e Innovación (PID2019-105960RB-C21, FPU 20/06668) y Gobierno Vasco (IT1297-19).

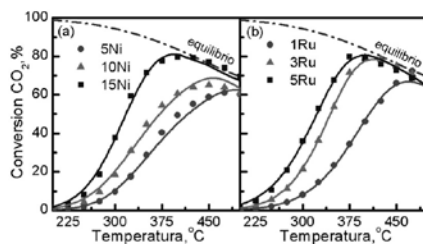


Fig. 1. Curvas light off experimentales (puntos) y predichas por la ecuación cinética (líneas) para los catalizadores de Ni (a) y Ru (b).

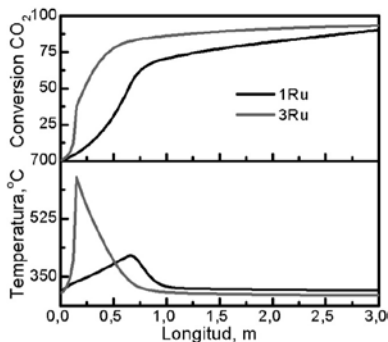


Fig. 2. Perfiles longitudinales de conversión y temperatura para 1Ru (negro) y 3Ru (gris).

FOTOCATÁLISIS, ELECTROCATÁLISIS Y BIOCÁTÁLISIS

F22- $\text{Dy}_2\text{NiRuO}_6$ Una Nueva Estructura Que Mejora La Estabilidad Y Durabilidad De La OER En La Producción De Hidrógeno Verde.

Rodríguez García I., Retuerto Millán M., Rojas Muñoz S.

Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, Madrid,

isabel.r.g@csic.es

La sociedad actual debe afrontar el cambio climático generado por los combustibles fósiles y para ello hay que reducir su uso aumentando masivamente la utilización de fuentes renovables. El problema es que la energía renovable tiene intermitencias y fluctuaciones siendo necesario acumularlas para poder utilizarlas posteriormente cuando y donde sean necesarias. La forma ideal de hacerlo es mediante el hidrógeno verde, cuya demanda se espera que aumente drásticamente en los próximos años y la mejor tecnología para producirlo es a través de la electrólisis del agua. En el ánodo, el agua se oxida para producir O_2 , protones y electrones durante la reacción de evolución de oxígeno, OER ($2\text{H}_2\text{O} \parallel \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$). En el cátodo, se forma H_2 a través de la Reacción de Evolución del Hidrógeno, HER ($4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \parallel 2\text{H}_2$). Debido a la cinética lenta de la OER, esta reacción es la etapa limitante de la velocidad en la electrólisis del agua. Como en el electrodo del ánodo se producen oxidaciones a elevada velocidad, los catalizadores utilizados para OER en medios ácidos se basan en óxidos de Ru e Ir. Estos elementos son caros y escasos, por lo que investigar catalizadores donde se reduzca o elimine su contenido es la solución para una economía sostenible del hidrógeno verde. Además, aunque el rutenio tenga un precio menor que el iridio, la inestabilidad del primero es mucho mayor, por lo tanto, obtener catalizadores de rutenio estables y duraderos es un reto en las reacciones de evolución de oxígeno.

En este trabajo se han sintetizado una serie de perovskitas dobles de fórmula R_2NiRuO_6 ($\text{R} = \text{Dy, Er, Ho, Nd, Pr, Tb e Y}$) por el método de los citratos y sucesivos tratamientos a ca. 1100°C en aire. Estas muestras presentan un contenido de Ru menor que el habitual en óxidos mixtos de Ru. La caracterización ha sido realizada mediante diversas técnicas como DRX, XPS, TEM y técnicas electroquímicas. Se ha medido la actividad catalítica de todos los óxidos para la OER en medio ácido (0.1M HClO_4), obteniéndose una excelente actividad para todos ellos (Figura 1) y en especial para el $\text{Dy}_2\text{NiRuO}_6$. El sobrepotencial necesario para $\text{Dy}_2\text{NiRuO}_6$ para producir una densidad de corriente de $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ es de 1.5 V , alcanzando una densidad de corriente máxima de $31 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ a 1.54 V y una durabilidad de 300 ciclos a $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ (Figura 2). Esta durabilidad es muy relevante, ya que la gran mayoría de compuestos de Ru se descomponen durante los primeros ciclos de OER en medio ácido^{1,2}. Por consiguiente, se puede demostrar una mejora en la estabilidad de los catalizadores con esta nueva estructura, ya que se ha obtenido una durabilidad 15 veces mayor a la publicada anteriormente con perovskitas similares, que además presentaban mucho mayor contenido de R

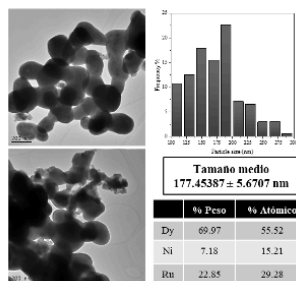
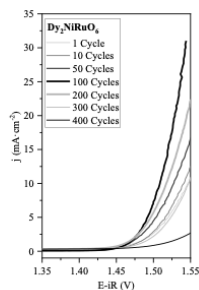
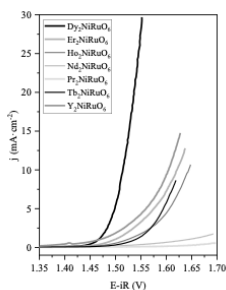


Figura 1. Comparación de las OER de siete perovskitas dobles con bajo contenido de rutenio.

Figura 2. Durabilidad de la OER para $\text{Dy}_2\text{NiRuO}_6$.

Figura 3. Imágenes TEM y tamaño medio de partícula para $\text{Dy}_2\text{NiRuO}_6$.

1. Retuerto M, Pascual L, Calle-Vallejo F, et al. Na-doped ruthenium perovskite electrocatalysts with improved oxygen evolution activity and durability in acidic media. Nat Commun. 2019;10(1):2041. doi:10.1038/s41467-019-09791-w
2. Rodríguez-García I, Galyamin D, Pascual L, et al. Enhanced stability of SrRuO_3 mixed oxide via monovalent doping in $\text{Sr}_{1-x}\text{K}_x\text{RuO}_3$ for the oxygen evolution reaction. J Power Sources. 2022;521. doi:10.1016/j.jpowsour.2021.230950

F23- Heterounión Carbono/P25 como estructura Fotocatalítica para la degradación de Rodamina -B.

Abreu Jauregui C., Silvestre Albero J., Sepúlveda Escribano A.

Universidad de Alicante, Alicante, España

coset.abreu@ua.es

La fotocatalísis es una técnica de oxidación avanzada que ha destacado últimamente por sus aplicaciones medioambientales. Entre los catalizadores utilizados sobresale el TiO₂ por su buena actividad fotocatalítica. Sin embargo, su amplio band-gap limita su aplicación en la luz visible, escenario mayoritario en cualquier aplicación real. Dichas limitaciones se pueden contrarrestar mediante la modificación del catalizador con semiconductores de band-gap más estrechos y activos en el rango visible. Enfocados en este sentido, el presente trabajo plantea un análisis comparativo de la utilización de 4 materiales carbonosos de estructura variada (nitruro de carbono grafítico -CN-, óxido de grafeno parcialmente reducido -rGO-, grafito -GI- y nanotubos de carbón de pared simple -SWCNT-) como agentes modificadores de dióxido de titanio comercial TiO₂(P25) -P25- para la degradación fotocatalítica de Rodamina-B. Los catalizadores preparados se sintetizaron siguiendo una misma metodología de impregnación húmeda utilizando un exceso de metanol, 90 % de P25 y 10 % de material carbonoso. Una vez obtenidos se analizaron por diferentes técnicas fisicoquímicas a fin de evaluar su estructura y morfología. Específicamente, se determinaron las isoterma de adsorción-desorción de N₂, DRX, XPS y TEM. A fin de comprobar la eficiencia fotocatalítica de los catalizadores preparados se evaluó la degradación de la Rodamina-B (RhB) durante 120 min en 4 condiciones diferentes de luz: visible, ultravioleta, solar artificial (4% UV) y en oscuro como referencia. Al finalizar el tiempo establecido, las muestras fueron centrifugadas y analizadas en un espectrofotómetro UV-Vis trabajando con una longitud de onda de 554 nm, donde se detecta el pico característico de la RhB. La caracterización de los materiales sintetizados demostró que se trata en su mayoría de materiales de poca porosidad, exceptuando el caso del SWCNT. En general, la superficie específica BET oscila entre 55 (GI-P25), 56 (CN-P25), 85 (PrGO-P25) y 120 (SWCNT-P25) m²/g. Con respecto a la composición de los catalizadores se conoció que cristalográficamente los picos predominantes se corresponden a las fases anatasa y rutilo de la P25. No obstante, por medio de TEM (Figura 1) se puede observar claramente la presencia de los materiales carbonosos y la P25, así como una buena dispersión entre ellos. Siguiendo con esta línea de evaluación, se comprobó por XPS que los principales elementos que componen las muestras son carbono, oxígeno y titanio observándose, además, una fuerte interacción con el titanio puntualmente para el rGO y SWCNT. Esta característica resulta en una ventaja para la actividad fotocatalítica de los materiales preparados. Aunque de forma general todos los catalizadores sintetizados degradan la Rodamina-B en menos de 2 h dependiendo del tipo de luz a la que estén expuestos, sin duda las combinaciones (i) óxido de grafeno parcialmente reducido/P25 y (ii) nanotubos de carbón de pared simple/P25 mostraron los mejores resultados. Finalmente, se puede concluir que el papel beneficioso de los modificadores carbonosos incorporados se debe a la combinación de: un mejor rendimiento de adsorción y una actividad fotocatalítica mejorada.

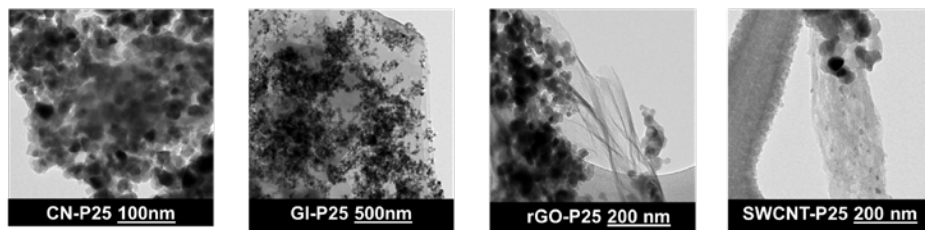


Figura 1-Imágenes TEM de los fotocatalizadores sintetizados.

Agradecimientos: Los autores agradecen la financiación de MINECO (PID2019-108453GB-C21 y PCI2020-111968/ERANET-M/3D-Photocat).

F24- A Novel NiFe/NiFeO Catalytic Bilayer Structure Prepared By Magnetron Sputtering For Hydrogen Energy Saving Production Via Urea Assisted Water Electrolysis.

Gómez Sacedón C.¹, López Fernández E.¹, Espinós Manzorro J.P.², Rodríguez González-Elipe A.², Yubero Valencia F.², Gil Rostra J.², De Lucas Consuegra A.¹

1. Universidad de Castilla La Mancha, Ciudad Real, España 2. Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla, Sevilla, España

Celia.gsacedon@uclm.es

In this work different thin films as active catalyst-electrodes have been prepared by magnetron sputtering under oblique angle configuration for green hydrogen production via urea assisted water electrolysis. The films have been characterized by a number of surface analysis techniques and have been tested in half electrochemical cell and in a complete alkaline anion exchange membrane electrolyzer cell (AEM) using urea-water as feeding stream. In this way the oxygen evolution reaction (OER), which requires a high activation energy barrier, is replaced by the oxidation urea (UOR). This enables the hydrogen production at lower overpotentials (i.e., decreasing the energy requirements) and alleviates water contamination problems derived from industrial and urine rich effluents. Among the different prepared catalyst films: pure nickel, Ni/Fe mixture, and NiFe/NiFeO bi-layer, the latter one [Fig.1a] showed the best electrocatalytic performance. This electrode was selected as anode in a complete anion exchange membrane water electrolyzer (AEM) for urea oxidation, providing a decrease in 0.13 V in applied potential vs. the conventional water electrolysis to achieve 40 mA·cm⁻². These operating conditions permit to produce hydrogen with a electrical energy demand of 47.18 kWh/KgH₂, 8% less than for a conventional water electrolysis process. As a proof of concept, the system was coupled with a Photovoltaic Panel (PV) to demonstrate the long time and stable production of a pure hydrogen stream (Fig. 1b) via renewable energy.

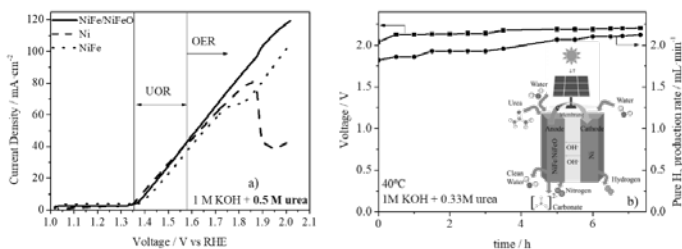


Figure 1. a) Linear sweep voltammetry experiments carried out in a solution of 0.5M urea with 1M potassium hydroxide in half electrochemical cell; b) Proof of concept of hydrogen production via direct PV-AEM coupling

Agradecimientos

Authors thank the 'Fundación DOMINGO MARTINEZ' for financial support.

F25- Síntesis Y Caracterización De Aerogeles Basados En Grafeno Para Su Uso Como Electrocatalizadores.

Cencerrero Fernández Del Moral J., Sánchez Paredes P., De Lucas Consuegra A., De La Osa Puebla A.R., Romero Izquierdo A. Universidad de Castilla La Mancha, Ciudad Real

javier.cencerrero@uclm.es

Actualmente existe una problemática medioambiental asumida internacionalmente en relación con la energía obtenida a través de los combustibles fósiles (petróleo, gas natural y carbón). Debido a esto, en los últimos años se están realizando grandes esfuerzos para incorporar energías renovables y sostenibles. En este contexto, el hidrógeno está adquiriendo gran relevancia por ser un excelente vector energético que se puede obtener de forma sostenible. De esta forma la electrólisis de agua o el electro-reformado de bioalcoholes en una celda PEM (Proton Exchange Membrane) generaría H^+ en el ánodo que migrarían a través de la membrana al cátodo, donde se recombinaría a hidrógeno siguiendo la reacción denominada HER (Hydrogen Evolution Reaction). Tradicionalmente, esta reacción ha sido estudiada con catalizadores basados en platino y metales nobles o de transición, pero presentan la desventaja sus altos costes y baja disponibilidad. Por ello, actualmente los estudios se centran en buscar electrocatalizadores más sostenibles que no requieran de la deposición de un metal para conseguir una alta actividad. Así, los electrocatalizadores basados en aerogeles de grafeno dopados con heteroátomos (libres de metal), están adquiriendo gran importancia en la actualidad debido a su alta conductividad eléctrica y elevada superficie activa que facilita el transporte de reactantes en su interior. En este estudio se han sintetizado y caracterizado diferentes aerogeles de grafeno dopados con N y sin dopar y se analizó su comportamiento electrocatalítico. Los aerogeles utilizados en este estudio se han sintetizado con diferentes agentes reductores nitrogenados como hidrazina (H-NrGOA), etilendiamina (E-NrGOA) y 2-cloroetilamina (C-NrGOA), no nitrogenados como el etilenglicol (E-rGOA) y sin agente reductor (rGOA). La síntesis de los materiales se llevó a cabo mediante un sencillo proceso hidrotérmico a bajas temperaturas, el cual favorece el autoensamblado de las láminas de grafeno, seguido de un secado por liofilización que genera el aerogel final. Se realizó un estudio exhaustivo de los aerogeles sintetizados mediante técnicas de caracterización física como XRD, HRSEM, FTIR, picnometría y adsorción/desorción de N_2 , así como una caracterización electroquímica utilizando una semicelda electroquímica de tres electrodos y la determinación del Potencial Z. Se ha demostrado como el uso de reductores nitrogenados que incorporan heteroátomos de nitrógeno a la matriz carbonosa favorece la actividad electrocatalítica, ya que este posee un carácter electrodonador que promueve la promoción de electrones para la HER. Como se puede observar en la Figura 1a, los aerogeles de grafeno dopados con nitrógeno muestran mayor actividad electrocatalítica. Dentro de estos, destaca el aerogel H-NrGOA, con baja presencia de grupos oxigenados en su estructura (llegando a un 18%), una alta superficie activa de $410 \text{ m}^2/\text{g}$ y a su vez una baja densidad de 0.0061 g/cc . Se ha comprobado que el uso en la síntesis de un agente reductor con alta capacidad de dopaje de N y poder reductor, mejora las propiedades electrocatalíticas del aerogel final. Además, se observa en los análisis XRD que, cuanto más agresivo sea el reductor, menores son los parámetros cristalográficos. Esto genera un aerogel de grafeno con mayores defectos en la estructura cristalina y matriz carbonosa más porosa (Figura 1b), lo cual mejora su actividad electroquímica. Además, por fisorción de N_2 , se ha demostrado una distribución bimodal de tamaño de poro en varios aerogeles, favoreciendo el transporte y generando una mayor actividad electrocatalítica.

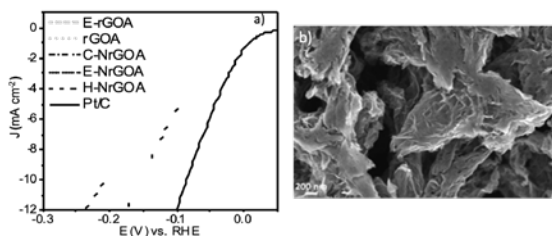


Figura 1. a) LSVs de aerogeles de grafeno y Pt/C 20% b) SEM del aerogel H-NrGOA

Agradecimientos: Los autores agradecen el apoyo financiero al Ministerio de Ciencia e Innovación (Agencia Estatal de Investigación, Proyecto PID2019-107499RB-I00).

F26- Complejos de rutenio e iridio anclados en una organosilice mesoporosa como fotosensibilizadores para la producción fotocatalítica de hidrógeno.

Rojas Luna R., Esquivel Merino D., Ruiz Arrebola J.R., Jiménez Sanchidrián C., Romero Salguero F.J.

Universidad de Córdoba, Córdoba, España

q32rolur@uco.es

El hidrógeno se considera un vector energético respetuoso con el medio ambiente y una energía alternativa prometedora para reducir el impacto medioambiental de nuestro actual modelo energético. La conversión de la energía solar en hidrógeno a partir del agua mediante fotosíntesis artificial se ha considerado una forma ideal de preparar hidrógeno verde. Durante los procesos de producción fotocatalítica de hidrógeno, la energía solar es absorbida por el componente cromóforo (fotosensibilizador), desencadenando una cascada de reacciones de transferencia de electrones, donde el paso final es la reducción de protones a moléculas de hidrógeno mediante un catalizador adecuado. El uso de complejos metálicos como fotosensibilizadores confiere una mayor estabilidad al sistema fotocatalítico en comparación con el uso de moléculas orgánicas (Eosin Y o fluoresceína), lo que convierte la heterogeneización de estos complejos en un prometedor campo de estudio en el ámbito de la producción fotocatalítica de hidrógeno. En este trabajo se ha obtenido un material mesoporoso ordenado utilizando BTEE [1,2-bis(trietoxisilil)etano] y un organotrietosilano sintético (Ndppz) con una estructura heterocíclica de tipo dipiridilpiridazina, en una solución básica de OTAB [bromuro de octadeciltrimetilamonio] como agente director de la estructura. Sobre este material se ha coordinado un complejo de Ru (II), del tipo $[Ru(NiN)_3]^{2+}$, y un complejo ciclometalado de Ir(III), del tipo $[Ir(CiN)_2(NiN)]^+$, mediante reacción con cis-bis(2,2'-bipiridina)diclororutenio(II) hidrato y diclorotetrakis(2-(2-piridinil)fenil)diridio(III), respectivamente (Figura 1). Finalmente, el platino se ha soportado en la superficie de los poros mediante la dispersión del material en una solución acuosa de K_2PtCl_6 , obteniéndose dos materiales fotocatalizadores (Pt/Ru@NdppzPMO y Pt/Ir@NdppzPMO) que integran tanto la unidad fotosensibilizadora como el centro catalítico para la descomposición fotocatalítica del agua. La producción fotocatalítica de hidrógeno se ha llevado a cabo irradiando un vial con 10 mL de solución acuosa a pH=5,0 que contenía Pt/Ru@NdppzPMO o Pt/Ir@NdppzPMO, EDTA (ácido etilendiaminotetraacético) y MV (metil viólogo), con luz visible (450 nm) durante 24 h. Los sólidos sintetizados se han caracterizado mediante difracción de rayos X, espectroscopia Raman, ^{13}C CP/MAS RMN, análisis elemental, isoterma de adsorción-desorción de N_2 , espectroscopia UV-vis, XPS, ICP-MS y TEM. Los sistemas diseñados han demostrado ser eficientes para la producción fotocatalítica de hidrógeno, produciendo 19,9 (Pt/Ru@NdppzPMO) y 38,7 (Pt/Ir@NdppzPMO) μmol de H_2 tras 24 h de reacción, lo que corresponde a un TON respecto al complejo fotosensibilizador de 306 y 346, respectivamente.

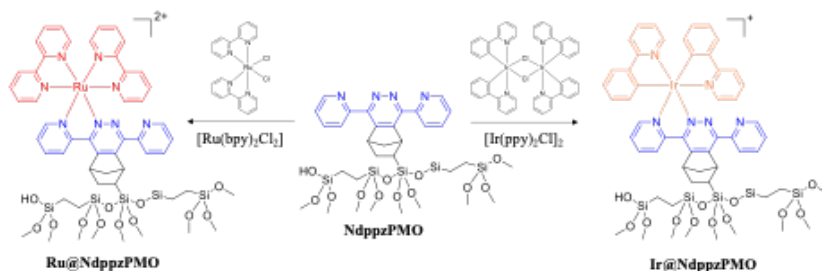


Figura 1- Formación de los complejos de Ru e Ir sobre la organosilice mesoporosa NdppzPMO.

Agradecimientos: Los autores agradecen el apoyo recibido al Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades (Proyecto RTI2018-101611-B-I00) a la Junta de Andalucía (grupo FQM-346) y fondos Feder. Los autores también agradecen al Instituto de Nanoquímica (IUNAN) y al SCAL por las medidas instrumentales.

F27- Composites de Hidrotalcitas y materiales basados en carbono para producción fotocatalítica de hidrógeno.

Gil Gavilán D., Cosano Hidalgo D., Jiménez Sanchidrián C., Esquivel Merino D., Ruiz Arrebola J.R., Romero Salguero F.J.

Universidad de Córdoba, Córdoba, España

q52gigad@uco.es

La producción de energía limpia y renovable ha cobrado mucha importancia en los últimos años debido al agotamiento de las reservas fósiles. Las hidrotalcitas, o hidróxidos dobles laminares (LDHs), han sido ampliamente utilizadas como semiconductores para producción de hidrógeno mediante descomposición de agua. Puesto que presentan limitaciones como baja transferencia de portadores de carga y rápida recombinación electrón-hueco, se está estudiando la síntesis de composites de LDHs con otros materiales basados en grafeno (óxido de grafeno, GO) y en carbono (esferas de carbono, NC) para resolver estas desventajas. Al introducir en el composite el sistema conjugado deslocalizado y defectos estructurales tiene lugar mayor transferencia de carga y, con ello, mayor efectividad en la producción de hidrógeno. 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 carbonosos obteniéndose materiales híbridos estables capaces de actuar como fotocatalizadores. Así, en este trabajo se han sintetizado LDHs Co/Al (relación Co/Al=3) y se han combinado con óxido de grafeno y esferas de carbono, obteniéndose composites denominados HTCoAl3GO y HTCoAl3NC, respectivamente. Todos los materiales sintetizados han sido caracterizados mediante diversas técnicas.

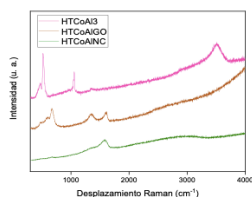


Figura 1- Espectros Raman de los materiales

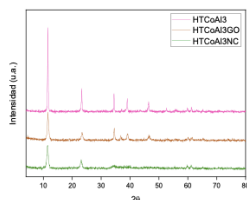


Figura 2- XRD de los catalizadores

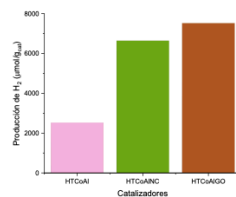


Figura 3- Producción de H₂

La espectroscopia Raman (Figura 1) permitió establecer que en el LDH de Co/Al el anión interlamina era el nitrato (tensión N-O a 1050 cm^{-1}). Se observaron, además, las bandas correspondientes a las tensiones Al-O (470 cm^{-1}), Co-O (510 cm^{-1} y 670 cm^{-1}) y O-H (3500 cm^{-1}). En los composites se observaban las bandas D y G correspondientes a los materiales gráficos, atribuidas a los dominios de carbono sp^3 (1350 cm^{-1}) y sp^2 (1600 cm^{-1}), respectivamente.

La difracción de rayos X (XRD) [Figura 2] confirmó que los materiales sintetizados presentan estructura de LDH, mostrando las reflexiones principales a 11.3° , 22.6° y 34.4° correspondientes a los planos {003}, {006} y {009}, respectivamente.

Para la caracterización morfológica de los materiales se realizaron medidas de microscopia electrónica de transmisión (TEM) y microscopia electrónica de barrido (SEM), observándose láminas hexagonales para HTCoAl3, estructuras laminares para HTCoAl3GO y esferas recubiertas de LDH para HTCoAl3NC. Mediante las isoterms de adsorción-desorción de nitrógeno se determinó la superficie de los catalizadores, así como su tamaño y volumen de poro. Al introducir GO y NC en la estructura de Co/Al-LDH se observó un aumento en la superficie, en el volumen de poro y en el diámetro de poro, siendo mayor el incremento en HTCoAl3NC. El contenido de Co para cada material se obtuvo mediante ICP-MS presentando HTCoAl3 7.32 mmol/g , HTCoAl3GO 3.17 mmol/g y HTCoAl3NC 5.08 mmol/g . Se obtuvo una mejora en la producción de H₂ con los composites (HTCoAl3GO y HTCoAl3NC) respecto a HTCoAl3, siendo el de mayor producción el composite de LDH con GO (Figura 3).

Agradecimientos: Los autores agradecen al Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades la concesión del Proyecto RTI2018-101611-B-100, así como al Instituto de Nanoquímica (IUNAN) y al SCAI de la Universidad de Córdoba la colaboración prestada para la realización de la parte instrumental de este trabajo.

F28- Organosilícicos periódicas mesoporosas como soportes de un complejo tipo Cobaloxima para la producción fotocatalítica de hidrógeno.

Navarro Núñez M., Cosano Hidalgo D., Esquivel Merino M.D., Ruíz Arrebola J.R., Romero Salguero F.J., Jiménez Sanchidrián C.

Universidad de Córdoba, Córdoba, España

q32nanum@uco.es

Una de las familias más importantes de materiales híbridos orgánico-inorgánicos son los denominados materiales periódicos mesoporosos organosilícicos (PMOs). Estos materiales se sintetizan mediante una reacción de condensación de precursores organosilícicos del tipo $(R'O)_3Si-R-Si(OR')_3$, bajo condiciones ácidas o básicas, y en presencia de un agente director de la estructura. Estos materiales se caracterizan por tener estructuras muy ordenadas con distribuciones estrechas de tamaño de poros, elevadas áreas superficiales y elevados volúmenes de poro. El método de síntesis de PMOs, a diferencia de los métodos de grafting o co-condensación, permite incorporar una elevada cantidad de grupos orgánicos homogéneamente distribuidos en las paredes del poro. Desde que su descubrimiento en 1999, estos materiales se han utilizado en una gran variedad de aplicaciones como catálisis, adsorción de contaminantes, cromatografía, medicina o sensores, entre otras muchas. Más concretamente, en el campo de la catálisis, la incorporación de diferentes grupos funcionales o centros metálicos en la estructura del PMO ha permitido su aplicación en una amplia variedad de reacciones catalíticas. Recientemente, estos materiales PMO se han utilizado en la producción fotocatalítica de hidrógeno a partir del agua. En la actualidad, el hidrógeno es considerado uno de los vectores energéticos más prometedores debido a su alta capacidad energética y su nula toxicidad medioambiental, ya que al combinarse con el oxígeno sólo produce vapor de agua como subproducto. El objetivo principal de esta investigación es la síntesis de diferentes organosilícicos periódicos mesoporosos (PMOs) como soportes de complejos metálicos de tipo cobaloxima para la producción de hidrógeno. En este trabajo se han sintetizado diferentes materiales organosilícicos a través del proceso de co-condensación de un precursor monosilánico, 2-(4-piridiletil)trietoxisilano, y un precursor disilánico, 1,2-bis(trietoxisilil)etano (BTEE), utilizando como agentes directores de la estructura bromuro de octadeciltrimetilamonio (OTAB) o cloruro de octadeciltrimetilamonio (OTAC) en NaOH o NH_3 como medio básico. Todos los materiales sintetizados han sido caracterizados por diferentes técnicas instrumentales como difracción de rayos X, porosimetría de adsorción-desorción de N_2 , espectroscopía Raman, RMN de ^{13}C , entre otras. Todos los materiales han sido estudiados para la producción fotocatalítica de hidrógeno en presencia de trietanolamina como agente donador de electrones y Eosin Y como fotosensibilizador.

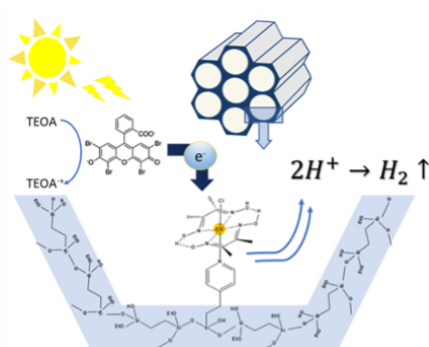


Figura 1. Esquema de reacción de producción de hidrógeno.

Agradecimientos: Los autores agradecen a la Fundación Ramón Areces, al Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades 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.

F29- Aprovechamiento de residuos de cáscara de almendra mediante fotoreformado.

Bouchabou Bouchabou M., Belda Marco S., Lillo Rodenas M.A.

Universidad de Alicante, San Vicente Del Rspieg-Alicante, España

E-mail: bm61@alu.ua.es

Los residuos lignocelulósicos, constituidos principalmente por celulosa, hemicelulosa y lignina, se pueden valorizar por diferentes medios, entre ellos el foto-reformado, que constituye una vía prometedora para la producción sostenible de combustibles y productos químicos. Así, el presente estudio se centra en el uso de un residuo de biomasa como sustrato para la generación de hidrógeno por foto-reformado, utilizando fotocatalizadores Metal/TiO₂. Dado que la biomasa lignocelulósica es recalcitrante, para aumentar su reactividad en reacciones de foto-reformado se requiere un pretratamiento (físico, termoquímico, etc.), cuya influencia también se va a analizar.

Los materiales utilizados en este estudio son: cáscara de almendra (AS, por almond shell, de origen local, que contiene un 35% en peso de celulosa), D-celulosa (Sigma-Aldrich), titania P25 (Degussa), Ni(NO₃)₂·6H₂O y Cu(NO₃)₂·3H₂O (Panreac). La muestra AS se sometió a los siguientes pretratamientos: i) Molienda (molinillo eléctrico) y tamizado, recuperando la fracción de 1 mm, seguido de molienda de la fracción anterior (molino planetario de bolas PM 200 Retsch), para obtener la muestra MAS, ii) pirólisis de MAS a 450 °C (muestra PMAS) y iii) carbonización hidrotermal (HTC) de MAS a 200 °C, que da lugar a una fracción sólida y otra líquida, que se nombran como HMAS-S y HMAS-L, respectivamente. La D-celulosa también se molió en molino de bolas (muestra MC). Estos sustratos se han caracterizado mediante adsorción física de N₂ y CO₂ (Autosorb-6, Quantachrome Instruments) y microscopía electrónica de barrido (Jeol, modelo IT500HR). Se prepararon catalizadores Ni-TiO₂ y Cu-TiO₂ por impregnación de la titania P25 con disolución acuosa de la sal metálica (5% en peso de metal) y secado. Los catalizadores así preparados se caracterizaron mediante DRX (Bruker D8-Advance) e ICP-OES (Perkin Elmer, 7300 DV) y se estudiaron en la reacción de foto-reformado con reducción previa (H₂ a 500 °C) u omitiendo esta etapa. Los ensayos fotocatalíticos (5 h de iluminación) se realizaron en un reactor de vidrio (Heraeus UV-RS-2) con lámpara UV (Heraeus TQ-150, 150 W, λ_{max}=365 nm), empleando 20 mg de catalizador, 500 ml de agua, agitación, 30 ml/min de flujo de He y cantidades variables del sustrato, seleccionadas con fines comparativos: 5 g de MAS, las cantidades de PMAS y HMAS-S obtenidas al tratar 5 g de MAS, o la cantidad de MC contenida en 5 g de MAS (1.75 g). Se realizó un experimento "blanco" (sin biomasa y con fotocatalizador) y ensayos de fotólisis. Los productos gaseosos se analizaron mediante espectrometría de masas (Omnistar GSD301 01, Pfeiffer). La disolución al final de la reacción se analizó para determinar el carbono orgánico total (analizador TOC-V CSN Shimadzu).

La caracterización morfológica y textural de los sustratos ha confirmado la diferente estructura de los mismos y que, como cabría esperar, se genera una baja porosidad en PMAS y HMAS-S. Los ensayos fotocatalíticos con Cu-TiO₂ o Ni-TiO₂ con MAS conducen a producciones similares de H₂ (32 μmolh⁻¹g_{cat}⁻¹). Por ello, y considerando el menor coste y mayor disponibilidad de Cu, la mayor parte del estudio se ha centrado en Cu-TiO₂. Respecto a la influencia de la reducción previa del catalizador, se ha concluido que ésta no mejora la actividad, lo que supone una importante ventaja desde el punto de vista del coste y la sostenibilidad del proceso. Empleando PMAS o HMAS-S se obtiene una cantidad de H₂ generada es moderada y similar (15 y 16 μmolh⁻¹g_{cat}⁻¹, respectivamente), destacándose que con PMAS se obtiene una interesante generación de CH₄ (21 μmolh⁻¹g_{cat}⁻¹). Utilizando el líquido de carbonización hidrotermal (HMAS-L) se consigue una cantidad relativamente elevada de H₂ (73 μmolh⁻¹g_{cat}⁻¹), abriendo la puerta al uso de este residuo como sustrato. Como cabría esperar, la mayor producción de H₂ (930 μmolh⁻¹g_{cat}⁻¹) se ha logrado con celulosa molida (MC), un sustrato de estructura sencilla más fácilmente degradable. Los datos de TOC en la disolución resultante del foto-reformado son variables dependiendo de sustrato y, en general, son mayores en los que casos en los que la generación de hidrógeno también es mayor.

Los resultados obtenidos muestran que la generación de hidrógeno, metano y compuestos orgánicos depende en gran medida del sustrato biomásico y de los pretratamientos a los que se somete. El líquido de la carbonización hidrotermal de la biomasa ha mostrado resultados particularmente atractivos, lo que abre la vía a revalorizar este residuo procedente de procesos de activación. Además, cabe destacar que se han obtenido buenos resultados con catalizadores preparados mediante un procedimiento sencillo y económico (evitando tratamientos a alta temperatura).

Agradecimientos: Los autores agradecen la financiación (proyectos PROMETEO/2018/076 (GV/Feder), RTI2018-095291-B-I00 (Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades) y VIGROB-136 (Universidad de Alicante)). Meryem Bouchabou agradece al gobierno de Argelia su beca predoctoral.

Martes, 12 de julio - Comunicaciones Póster

CATÁLISIS MEDIOAMBIENTAL

P19- Detección De La Presencia De Productos Acelerantes De La Combustión En Escenarios De Incendios Mediante El Uso De Zeolitas.

Martí Torres K.^{1,2}, Martínez Triguero L.¹, Herrera Tarazón O.²

1. ITQ, Valencia, España 2. OTIF, Valencia, España

k.martito@gmail.com

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. Así, surgió la motivación por el desarrollo de nuevos materiales capaces de capturar los pequeños restos de acelerantes evitando la contaminación con interferentes, facilitando, de ese modo, encontrar la fuente original del incendio.

El primer paso fue idear un sistema para poder estudiar la hipótesis que teníamos en mente, y comprobar así la efectividad de dicho adsorbente. Una vez establecido el sistema definitivo se ha pasado a probar las zeolitas como adsorbentes, realizando el procedimiento experimental con la zeolita comercial CBV 500 (hidrófila), la CBV 780 (hidrófoba), y la zeolita beta comercial CPB14 (hidrófila). Se ha obtenido el resultado esperado ya que la CBV780 de mayor área e hidrófoba es la que más hidrocarburo adsorbe (intensidad de 800000 unidades en el ion 91), seguido de la beta comercial CPB14 (hidrófila) y luego la CBV500 (500000 unidades), corroborando la hipótesis inicial de que la hidrofobicidad y el área superficial son parámetros fundamentales que favorecen la recuperación de hidrocarburos (o sea la adsorción). Como la idea principal de la tesis era el uso de la zeolita hidrófoba como adsorbente para que se queden retenidas los hidrocarburos de la gasolina, se decide realizar pruebas con la zeolita beta pura sílice obtenida mediante síntesis en laboratorio (hidrófoba por ausencia de aluminio en su estructura y de diámetro de poro ideal para adsorber los hidrocarburos de la gasolina de naturaleza monoaromática). Esta zeolita ha adsorbido 800000 unidades. También se ha estudiado el efecto del agua en el medio ya que las muestras de incendios reales, después de ser apagados por los bomberos, contienen con un porcentaje de humedad alto. El objetivo era comparar las distintas zeolitas hidrófobas, con poros más selectivos para la gasolina, y diferentes áreas superficiales con el carbón activo. Aunque en ausencia de agua no hemos visto diferencia notable entre las zeolitas hidrófobas y con el carbón activo, si las muestras llevan contenido apreciable de agua además de gasolina, el carbón activo, más hidrófilo, adsorbe menos hidrocarburo (300000 ua) que las zeolitas (600000 la CPB14C y 500000 la CBV780) (ion 91). Este resultado confirma la hipótesis de la bondad de zeolitas hidrófobas frente al carbón activo para identificar hidrocarburos en muestras de incendios reales mediante adsorción del espacio de cabeza. Posteriormente, se pasó al análisis mediante curvas de adsorción de tolueno para corroborar, de una forma más exacta y concreta, los resultados anteriores obtenidos con cromatografía de masas en gasolina real.

De la misma manera, se ha analizado el comportamiento en adsorción de los materiales MOF (HKUST-1 y otros). Para ello, se ha realizado el mismo procedimiento anterior para así compararlos con las zeolitas, obteniendo unos resultados muy positivos y una alta capacidad de adsorción de tolueno.

De ese modo, se va a realizar el análisis de muestras de incendios reales simulados, en las que, aparte de preparar un patrón de gasolina quemada a distintos porcentajes con ambos adsorbentes (zeolita y MOF), se preparan muestras simuladas de incendios para analizarlas con ambos adsorbentes. Dichas muestras se preparan con una placa de hormigón prefabricada a la que se añade gasolina comercial y se quema en el parque de Bomberos, recogiendo las distintas muestras para ser analizadas con dichos adsorbentes mencionados, asimismo, además se preparan otras muestras a las que también se les añaden polietileno, poliuretano y poliestireno, con el objetivo de añadir interferentes difíciles de distinguir en las muestras reales para poder analizar si realmente los adsorbentes probados permiten distinguirlos de la gasolina. Tales experimentos están en procedimiento actualmente y se prevé poder exponer los resultados en el congreso.

Agradecimientos: La tesis está siendo desarrollada con la ayuda de la empresa Oficina Técnica de Ingeniería Forense y el Instituto de Tecnología Química UPV-CSIC.

P20- Catalizadores Ru/C para la Síntesis de Gamma-Valerolactona a partir de ácido levulínico: efecto de las propiedades del soporte.

Ruiz Bernal Z., Lillo Ródenas M.Á., Román Martínez M.D.C.

Universidad de Alicante, Alicante, España

*E-mail: zaira.ruiz@ua.es

Introducción

Los residuos de biomasa lignocelulósica pueden servir para generar productos de valor añadido mediante diferentes procesos. Entre ellos, la carbonización hidrotermal en condiciones ácidas permite obtener materiales carbonosos funcionales, junto con una disolución que contiene ácido levulínico (AL). El AL puede transformarse en otros compuestos químicos de interés para la industria química como son la gamma-valerolactona (GVL), compuesto interesante con aplicaciones como biocombustible y disolvente, o el ácido difenólico (DPA), potencial sustituto del bisfenol. Este estudio está dedicado al desarrollo y aplicación de catalizadores Ru/C para la transformación de AL en GVL, prestando atención a la influencia de las propiedades del soporte en la actividad catalítica.

Experimental

En los catalizadores Ru/C (1% en peso) se han utilizado como soportes materiales de carbono de diferente naturaleza (carbones activados obtenidos a partir de residuos lignocelulósicos, varios materiales comerciales de morfología esférica y granular, y una serie de muestras preparadas tratando térmicamente el carbón activado comercial A-1100 (MeadWestvaco) para conseguir diferentes grados de oxidación superficial). La reacción se ha llevado a cabo durante 1 h, a 70 °C y 15 bar H₂ empleando 0.445 mL de LA, 0.130 g de catalizador y 25 mL de H₂O. Se ha elegido una temperatura moderada para que el proceso sea más sostenible energéticamente.

Resultados

Los catalizadores obtenidos proporcionan muy buenos resultados de actividad y selectividad. La actividad depende en gran medida del tipo de carbón empleado como soporte, pero debido a las importantes diferencias entre las propiedades físico-químicas de los soportes, ha sido difícil encontrar una relación clara entre estas y la actividad de los catalizadores Ru/C. No obstante, el estudio de los resultados de actividad de los catalizadores preparados con la serie de soportes obtenida por tratamiento térmico de un carbón activado comercial revela la alta influencia de la química superficial, siendo los catalizadores preparados con soportes de menor contenido en oxígeno los que presentan un mejor comportamiento catalítico (Tabla 1).

Tabla 1. Propiedades de la serie de soportes obtenidos por tratamiento térmico y rendimiento a GVL de los catalizadores preparados con ellos.

Soporte	S _{BET} (m ² /g)	CO ₂ (μmol/g)	CO (μmol/g)	O _{TOTRL} (%)	Rendimiento GVL (%) del catalizador Ru/soporte
A-1100	1713	769	2233	6.0	44
A-1100 (300 °C)	1788	497	2405	5.4	75
A-1100 (600 °C)	2007	263	1794	3.7	75
A-1100 (900 °C)	1481	374	1092	2.9	92

Conclusiones

Los catalizadores Ru/C preparados son activos y selectivos en la reacción de transformación de AL para obtener GVL a una temperatura moderada (70°C). Se ha encontrado que la naturaleza del soporte y, en particular, la cantidad de grupos superficiales tiene un gran efecto en el rendimiento a GVL, siendo este mayor cuando dicha cantidad es menor. Así, se puede concluir que la adecuada selección de los soportes carbonosos permite obtener buenos resultados catalíticos a una temperatura de reacción moderada.

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).

P21 - Síntesis de ácido difenólico a partir de ácido levulínico empleando materiales de carbón de origen biomásico como catalizadores.

Tane E.G., Ruiz Bernal Z., Bouchabou M., Lillo Ródenas M.Á., Román Martínez M.D.C.
Universidad de Alicante, San Vicente Del Raspeig

*E-mail: mcroman@ua.es

Introducción

La biomasa lignocelulósica puede considerarse como una materia prima renovable para obtener tanto materiales de carbón como combustibles y productos químicos. La carbonización hidrotermal de la biomasa en medio ácido da lugar a un hidrochar a una disolución que contiene ácido levulínico (AL) que puede convertirse, a su vez, en otros productos de interés como el ácido difenólico (DPA, del inglés Diphenolic Acid). El DPA es un interesante potencial sustituto del bisfenol (monómero empleado en la síntesis de policarbonatos y otros polímeros, y aditivo en la industria de lubricantes, adhesivos y pinturas. Puede sintetizarse mediante condensación del AL con fenol en presencia de un catalizador ácido de Brønsted sin necesidad de utilizar disolvente. En este trabajo se plantea el desarrollo catalizadores heterogéneos ácidos basados en el mencionado hidrochar para la síntesis de DPA a partir de AL. Se trata de un estudio novedoso ya que la bibliografía recoge muy pocos estudios relacionados.

Experimental

Los catalizadores, materiales carbonosos, se han preparado por carbonización hidrotermal de cáscara de almendra (200°C, 6 h), empleando disoluciones de H_3PO_4 y H_2SO_4 . Los catalizadores obtenidos se denominan ASP y ASS, respectivamente. El carbón ASP se lavó con acetona para eliminar impurezas derivadas del método de preparación. Las muestras ASP y ASS se trataron con ácido sulfúrico concentrado (30 min, 100°C) para generar grupos sulfónicos y aumentar su acidez (ASP-a-s y ASS-s, donde a indica lavado con acetona y s tratamiento con sulfúrico). También se han utilizado como referencia el carbón comercial SA-30 de MeadWestvaco (USA) y la resina Amberlyst 15DRY [catalizador comercial ácido muy utilizado]. Las condiciones de reacción son: 100°C, 6h, atmósfera de N_2 , 360 μL de AL, 900 μL de fenol y 50 mg de catalizador y 25 μL de etanotiol (cocatalizador). Se ha estudiado el efecto de no emplear el cocatalizador.

Resultados y discusión

En la Tabla 1 se muestran los resultados de caracterización y actividad obtenidos. Los catalizadores son activos tras haber sido sometidos al tratamiento de sulfonación (muestras ASP-a-s y ASS-s), lo que pone de relieve la importancia de la presencia de grupos sulfónicos en la superficie. El catalizador SA-30 no presenta actividad, mientras que la resina Amberlyst 15DRY da lugar a un elevado rendimiento de DPA, de acuerdo con la bibliografía. Se ha verificado la necesidad del cocatalizador [etanotiol]. El elevado valor de TOF obtenido con la muestra ASP-a-s permite considerarla como prometedora para este proceso.

Tabla 1- Caracterización de catalizadores y resultados catalíticos para la síntesis de DPA.

Catalizador	Densidad ácida (mmol H ⁺ /g)	Etanotiol ^a	Rendimiento (%)	TOF ^b (h ⁻¹)
ASP-a-s	0.56	si	1.86	1.14
		no	0.11	0.07
ASS-s	1.51	si	0.17	0.04
		no	0.01	0.002
Amberlyst 15DRY	4.01	si	25.18	2.03
		no	6.45	0.52

^aAdición de 25 μL de etanotiol al medio de reacción; ^bTOF= mol DPA/ mol H⁺·t (h)

Conclusiones

Los catalizadores sólidos ácidos preparados a partir de residuos de cáscara de almendra presentan actividad en la síntesis de DPA a partir de AL. Este tipo de catalizadores y su aplicación en esta reacción es algo novedoso y resulta prometedor (especialmente la muestra ASP-a-s). Los resultados muestran que es necesario emplear catalizadores con una elevada densidad ácida (con grupos sulfónicos) y el cocatalizador [etanotiol].

Agradecimientos

Los autores agradecen la financiación a los proyectos PROMETED/2018/076 (GV/Feder), RTI2018-095291-B-I00 y VIGROB-136 (Universidad de Alicante). E.G. Tane agradece a la Sociedad Española de Catálisis (SECAT) la beca Introducción a la Investigación en Catálisis 2021 y M. Bouchabou agradece al gobierno de Argelia su beca predoctoral.

CATÁLISIS HETEROGÉNEA Y HOMOGÉNEA

P22- Síntesis de Solketal asistida por microondas, empleando catalizadores basados en sílice con grupos sulfónico.

Estévez Toledano R.¹, Aguado Deblas L.¹, López Tenllado F.J.¹, Luisa Testa M.², Bautista Rubio F.M.¹

1. Universidad de Córdoba, Córdoba, España 2. Istituto per lo Studio dei Materiali Nanostrutturati, Palermo, Italia

q72estor@uco.es

La glicerina (G) obtenida durante la producción de biodiesel continúa siendo el principal problema en la rentabilidad del proceso. Por ello, en las últimas décadas se ha planteado como alternativa prometedora revalorizar el exceso de la misma, principalmente mediante catálisis heterogénea. En este trabajo se estudia la reacción de acetilación de G con acetona (A) mediante catálisis ácida. El objetivo es la obtención del cetil cíclico de cinco miembros, comúnmente conocido como solketal (S), el cual tiene gran interés como aditivo al diésel ya que mejora su viscosidad y reduce la emisión de partículas como el CO e hidrocarburos. Esta reacción, se encuentra totalmente controlada en el equilibrio. En este trabajo se muestran los resultados obtenidos en la reacción de acetilación de la glicerina con acetona, asistida por microondas, sobre una serie de catalizadores sintéticos basados en sílice con grupos sulfónico en su estructura. Los catalizadores basados en sílice, X= Am, KIT-6 y SBA-15 se han preparados por sol-gel y posteriormente se han calcinado a 450, 550 y 500 °C, respectivamente. Seguidamente, el azufre fue incorporado en los materiales empleando tres métodos de grafting. Los sólidos en los que se empleó ácido clorosulfónico se nombrarán como X-SO₃H. La funcionalización con el precursor [3-Mercaptopropil]trimetoxisilano [MPTMS] se llevó a cabo bien con calefacción convencional [X-PrSO₃H], o bien por un método hidrotermal con autoclave a 180 °C [X-PrSO₃H HT]. Posteriormente, los grupos SH incorporados fueron oxidados a SO₃H empleando H₂O₂ como agente oxidante. Como referencia, se utilizó una sílice comercial funcionalizada con ácido sulfúrico (22% H₂SO₄-Si). Los catalizadores se caracterizaron empleando diferentes técnicas: adsorción-desorción de N₂, XPS, Fluorescencia de Rayos X (FRX). La reacción de acetilación se ha llevado a cabo en un microondas de la marca CEM en modo Discover (presión autógena) en las siguientes condiciones: 40 °C, 5% peso de catalizador referido al peso inicial de glicerina, 2 min y relación 12:1 A/G. La cuantificación de los productos se ha llevado a cabo mediante CG-FID empleando N,N-dimetilformamida como estándar interno. La incorporación de los grupos sulfónico se cuantificó por FRX, mientras que el porcentaje de oxidación de los grupos tiol a sulfónico se cuantificó por XPS. Las sílices funcionalizadas de manera hidrotermal incorporaron una mayor cantidad de grupos sulfónico en comparación con las sintetizadas por método convencional o a partir del ácido clorosulfónico (Tabla 1). En cuanto a las propiedades texturales, se observa como la incorporación de los grupos sulfónico provoca un decrecimiento en los valores de área superficial y volumen de poros. No obstante, tras la funcionalización, todos los sólidos presentaron valores de área superficial entre 458 y 697 m²/g, excepto la sílice Am-PrSO₃H HT que presentó unos valores muy inferiores de área [131 m²/g] y volumen de poros [0.14 cm³/g]. El comportamiento catalítico está relacionado con la acidez de los catalizadores, siendo los sintetizados por el método hidrotermal los que alcanzaron los mejores resultados (Y_{th-GTBE}=90%). Las sílices amorfas y las tipo SBA alcanzaron valores de rendimiento a solketal entre el 68-87%, respectivamente, mientras que las KIT alcanzaron el 48%. Además, la 22%H₂SO₄-Si alcanzó valores similares a las funcionalizadas de manera hidrotermal, pero perdió su actividad en el primer reuso mientras que las hidrotermales lo mantuvieron hasta después de 4 usos.

Tabla 1. Valores de acidez, propiedades texturales y rendimiento a solketal con los catalizadores empleados

Catalyst	XRF	Textural properties		Y _{th-GTBE} (%)
	Acidity mmol S/g	S _{BET} (m ² /g)	Vp (cm ³ /g)	
Am-SO ₃ H	0.29	508	0.36	68
KIT-SO ₃ H	0.18	603	0.89	48
SBA-SO ₃ H	0.73	559	0.83	88
Am-PrSO ₃ H	0.50	665	0.48	72
KIT-PrSO ₃ H	0.53	589	0.76	68
SBA-PrSO ₃ H	0.41	697	0.86	70
Am-PrSO ₃ H HT	0.84	131	0.14	82
KIT-PrSO ₃ H HT	0.85	458	0.63	90
SBA-PrSO ₃ H HT	0.80	526	0.67	68
22%H ₂ SO ₄ -Si	1.56	291	0.57	90

Agradecimientos

Spanish MICINN (PID2019-104953RB-I00), Junta de Andalucía y FEDER (P18-RT-4822) y UCO-FEDER (1264113- R).

P23- Producción continua de hidrógeno a partir de ácido fórmico sobre Pt/Ca en un reactor de espuma empacado.

Martín López C.

Universidad Autónoma de Madrid, Madrid, España

e-mail del autor principal: celia.martin@uam.es

La motivación del presente trabajo es contribuir al desarrollo de tecnología para almacenamiento y transporte de hidrógeno utilizando ácido fórmico (AF) como portador de hidrógeno sostenible. El objetivo final es diseñar un reactor catalítico que permita la producción de hidrógeno por deshidrogenación catalítica de AF en condiciones de operación lo más cercanas a las ambientales, y libre de CO. En este trabajo, se propone y prueba una nueva configuración de reactor lecho fijo que consiste en llenar los huecos de una espuma metálica de celda abierta con el catalizador en polvo. El diseño de este reactor tiene como objetivo disminuir la pérdida de carga mediante el empleo de una matriz sólida que evite apelmazar el catalizador en polvo, al mismo tiempo que mejore el transporte del gas producido durante la reacción. Las reacciones de descomposición de AF se llevan a cabo en un reactor de vidrio encamisado (GE Healthcare) de 16 mm de diámetro interno. El reactor se carga con una espuma metálica de b-SiC (22x15 mm) de gran conductividad y elevada porosidad (30 PPI) suministrada por SICAT. Esta espuma se rellena con 0.5 g de un catalizador comercial 10 wt.%Pd/CA (Noblyst® P1070, de Evonik) de 25 μm de tamaño de partícula. El reactor opera en flujo ascendente bajo las siguientes condiciones de operación: $C_{\text{AF},0} = 1\text{M}$, $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$, $Q_L = 0,125\text{-}1\text{ mL min}^{-1}$ y empleando He como gas portador ($Q_{\text{He}} = 17\text{ ml min}^{-1}$). Se realizan además experimentos durante 24 h, a un $Q_L = 0,25\text{ mL min}^{-1}$ y dos temperaturas, 25 y 55 $^\circ\text{C}$, con el fin de estudiar la estabilidad del catalizador Pd/CA. La salida del reactor se lleva a un separador gas-líquido y se ambos efluentes se recogen para su posterior análisis. En la Figura 1 se muestran los resultados obtenidos. Como se puede observar, la conversión de AF (X_{AF}) aumenta con el tiempo espacial, $W Q^{-1}$, hasta alcanzar un valor asintótico en torno a 70% a 25 $^\circ\text{C}$ (Figura 1a). La actividad inicial del catalizador medida como turn-over-frequency (TOF₀) es similar a los valores de la literatura para los catalizadores Pd/CA (mostrado en Figura 1a). Además, los únicos intermedios identificados en la corriente de gas producida fueron H_2 y CO_2 , en una relación 1:1 molar. No se detectó en ningún experimento CO. El valor asintótico obtenido a tiempos espaciales altos puede ser debido a que el transporte externo de materia, probablemente de los productos, pueda estar controlando el proceso químico. Por otro lado, en la Figura 1b, se muestra como la desactivación que sufre el catalizador es rápida. A partir de 4 h de uso a 25 $^\circ\text{C}$, la X_{AF} comienza a disminuir hasta alcanzar un valor prácticamente nulo tras 24 h en operación. Cuando se trabaja a $T = 55\text{ }^\circ\text{C}$, la X_{AF} se incrementa hasta alcanzar el 100% (Figura 1b) y la desactivación es más rápida. Las constantes de desactivación obtenidas a 25 y 55 $^\circ\text{C}$ fueron $k_d = 0,21$ y $0,5\text{ h}^{-1}$, respectivamente. Se obtuvieron asumiendo una cinética de desactivación de orden 1 (ecuación mostrada en la Figura 1b) donde la actividad (a) se calcula como el cociente $X_{\text{AF},t} : X_{\text{AF},0}$. El buen ajuste obtenido asumiendo dicho modelo de desactivación, típico de desactivaciones causadas por productos de reacción, confirma que ésta pueda ser debida al CO_2 producido. De hecho, se ha detectado CO_2 quimisorbido sobre Pd mediante análisis del catalizador usado a 55 $^\circ\text{C}$ por espectroscopia infrarroja (resultados no mostrados).

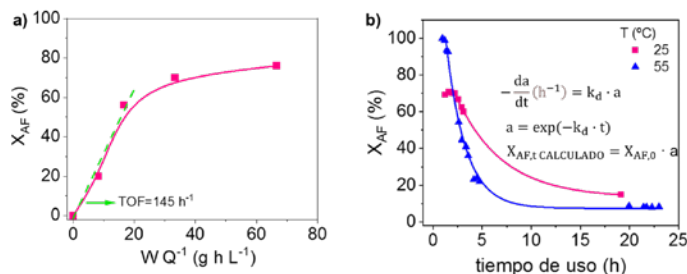


Figura 1. a) Conversión de AF vs. tiempo espacial; b) Evolución de la conversión de AF con el tiempo de uso ($T=25$ y $55\text{ }^\circ\text{C}$, $Q_L = 0,25\text{ mL min}^{-1}$): los puntos son valores experimentales, las líneas son valores calculados a partir de la modelo de desactivación.

Agradecimientos: Los autores agradecen a la Comunidad de Madrid y Gobierno de España las financiaciones de este trabajo a través de los proyectos S2018/EMT-4341 y PID2019-105079RB-I0, respectivamente. Además, C. Martín agradece a la Comunidad de Madrid y al Fondo Social Europeo por la financiación recibida a través del contrato PEJ-2020-AI/AMB-18976.

P24- Oxide Support Effects In Rhodium Single-Atom Solid Catalysts On The Regioselectivity For The Liquid-Phase Olefin Hydroformylation Reaction.

Ceteroni I.¹, Farpón M.G.¹, Henao Sierra W.A.¹, Agostini G.², Prieto G.¹

1. Instituto de Tecnología Química CSIC-UPV, Valencia, 2. ALBA Synchrotron Light Source, Barcelona,

E-mail: prieto@itq.upv.es

The hydroformylation (HF) of olefins represents one of the most important reactions in homogeneous catalysis for the production of high-value oxygenates [i.e., aldehydes, alcohols]. Nowadays, industrial olefins hydroformylation is performed via homogeneous catalysis with Co or Rh-based molecular catalysts in solution. The development of highly active, selective and easy-to-recycle all-inorganic solid catalysts, thus shortening the gap between homogeneous and heterogeneous catalysis, remains a major research goal. In a recent study from our and the Studt group, computational and experimental evidences proved that Rh single-atom catalysts (SACs), stabilized on oxide supports, are active for olefin HF and pointed to support-dependent metal site confinement to dictate activity and stability. Next to activity, the regioselectivity towards the linear (□) or branched (◻) aldehyde enantiomers is another crucial aspect in view of a technical implementation of SACs in olefin HF processes. Herein, we address the influence of process conditions (T, P) and the nature of the oxide support in rhodium single-atom catalysts on the aldehyde product regioselectivity.

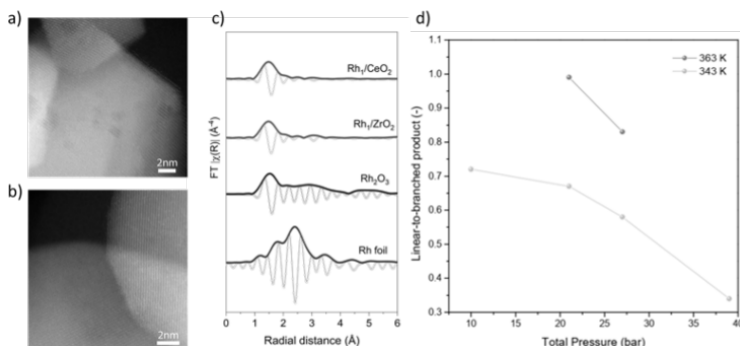


Figure 1. Representative Cs-HAADF-STEM micrographs for (a) Rh_1/CeO_2 and (b) Rh_1/ZrO_2 SACs showing the absence of $Rh(O)_x$ aggregates. (c) FT of the k^3 -weighted EXAFS spectra for Rh_1/CeO_2 and Rh_1/ZrO_2 SACs, alongside the spectra for bulk Rh_2O_3 and Rh^0 foil references. (d) Linear [3-phenylpropanal] to branched [2-phenylpropanal] aldehyde product molar ratio, as a function of the reaction temperature and pressure employing Rh_1/CeO_2 catalyst in styrene hydroformylation. Reaction conditions: $Rh = 500:1$, [olefin] = 0.32 mmol/mL, solvent: n-octane, $H_2:CO = 1:1$, 24h reaction time, styrene conversion=25-98%.

A series of Rh_1/MO_x ($1.0 Rh_{atom} nm^{-2}$) catalysts has been synthesized via oxidative redispersion and extensively characterized via XRD, SEM-EDX, STEM, and XAS [Figure 1]. Cs-HAADF-STEM microscopy showed no evidence of metal agglomerates on the catalysts surface [Figure 1a, b]. The atomicity and coordination environment for Rh atoms was studied by X-ray absorption spectroscopy [XAS]. FT EXAFS spectra showed dominant signals at radial distances of 1.6 Å, corresponding to 1st-shell Rh-O coordination [Figure 1c]. Any additional scattering contributions for neither metallic (Rh-Rh) nor metal oxide (Rh-O-Rh) in metal (oxide) agglomerates were found, demonstrating the atomic dispersion of Rh centers on these materials. SACs were tested in the liquid-phase styrene hydroformylation (batch-type autoclave reactors) in the temperature range of 313-373 K and syngas pressures between 10-50 bar. The as-obtained products were analyzed offline by gas chromatography with a Shimadzu GC-2010 Plus equipped with an FID detector using mesitylene as the internal standard. Figure 1d collects selected results for Rh_1/CeO_2 . As observed, while the selectivity to linear products is enhanced by increasing the temperature of the reaction, the production of the branched enantiomer is favored at high syngas pressures, which is in line with the behavior exhibited by molecular catalysts in solution. The full contribution discusses the impact of the support nature on activity and, specifically, regioselectivity at iso-conversion levels. Aliphatic terminal olefins, i.e. 1-heptene, have also been applied as substrate to study the cross-effect of reaction conditions and oxide support nature on olefin isomerization-regioselectivity phenomena.

Acknowledgments: This work received funding from the ERC [ERC-2019-CoG 864195 grant]. ALBA is acknowledged for the allocation of beamtime.

FOTOCATÁLISIS, ELECTROCATÁLISIS Y BIOCÁTÁLISIS

P25- Modulation Of The Electrocatalytic Performance Of Redox Probes By Hybrid Silica Modified Electrodes.

Loughlani R.I., Montilla Jiménez F., Quintero Jaime A., Gamero Quijano A.

Universidad de Alicante, San Vicente, España

e-mail: lr11@gcloud.ua.es

Silica prepared by sol-gel methodologies presents attractive properties for instance adsorption capacity, large surface area, thermal stability, etc. These could be advantageously used to accumulate electroactive analytes before their electrochemical detection. Furthermore, silica can be grafted with various functional groups in order to improve its interaction with the medium. Conventional silica has a hydrophilic character due to the silanol Si-OH groups on its surface. The surface chemistry of the pores can be modulated by introducing organic groups, forming the so-called ORMOSILs (Organic Modified Silicas)-type I, or alternatively, by adding polyelectrolytes to the precursors, well-known as type II. These two types of hybrid materials can often increase sensitivity, selectivity, and electronic communications with the electrode substrate.

Herein, we have investigated the electrochemical performance of silica-modified ITO electrodes in the presence of ferrocene/ferrocenium [Fc/Fc⁺], redox probe widely employed as an efficient electron shuttle. The microporous silica thin films have been prepared via sol-gel process using tetraethylorthosilicate (TEOS) as silica precursor. Although silica thin films are not electroactive, they affect the redox response of species in solution due to their different affinity to chemical species in solution. Indeed, we have noticed that the reduced Fc has been absorbed and encapsulated on the silica matrix, creating silica-Fc-modified thin films. The latter has been characterized by cyclic voltammetry and in situ UV-vis spectroscopy.

In order to modulate the affinity of the silica surface towards the redox probe, hybrid silica films were synthesized. Organic-modified silica (ORMOSIL) was produced by introducing phenyl groups, replacing 10% of TEOS with triethoxyphenylsilane and giving rise to class II hybrid materials with aromatic-functionalized pores. In a different approach class I hybrid silica matrices were synthesized by introducing different polyelectrolytes in the precursor solution, negatively-charged poly(4-styrene sulfonic acid) (PSS) or positively-charged poly(diallyl dimethylammonium chloride) (PDADMAC). The affinity and stability of Fc incorporated within the silica were determined by cyclic voltammetry and spectroelectrochemical techniques, providing an important enhancement of the electrochemical activity of the Fc species.

P26- Síntesis de electrocatalizadores basados en materiales de grafeno mediante exfoliación anódica de grafito.

Calabuig Mompó S.

Universidad de Alicante, Alicante, España

scm101@gcloud.ua.es

La cinética de la reacción de reducción de oxígeno (oxygen reduction reaction, ORR por sus siglas en inglés) determina la eficiencia de diversos dispositivos de producción de energía. Los materiales que mejores propiedades electrocatalíticas presentan para la ORR son los basados en metales preciosos, sin embargo, es necesario encontrar alternativas debido a que i) el precio es elevado y ii) son escasos. Los nanomateriales basados en carbono están emergiendo como una de las familias de materiales más fascinantes del presente siglo, en concreto, el grafeno presenta una superficie modificable con grupos funcionales y su estructura bidimensional proporciona una superficie específica elevada que puede ser utilizada como soporte de nanopartículas con actividad catalítica. Por otro lado, los materiales laminares basados en complejos metálicos, en concreto ftalocianinas metálicas (MPcs), son de especial interés en electrocatálisis por las propiedades redox que presentan.

En la presente contribución se ha llevado a cabo la síntesis de óxido de grafeno (MGO) en suspensión mediante una expansión electroquímica anódica de grafito y una posterior exfoliación en fase líquida. Posteriormente, se han incorporado las distintas disoluciones de MPcs [M = Cu, Fe y Mn] a las dispersiones de MGO en agitación y por último se ha aplicado un baño de ultrasonidos. La cantidad de MPc añadida a cada dispersión corresponde a 1% en peso del metal respecto al MGO. Se ha llevado a cabo la caracterización fisicoquímica y electroquímica de los materiales sintetizados, y se ha estudiado la actividad electrocatalítica en el electrodo rotatorio de disco-anillo en la ORR. Por último, se ha realizado un test de estabilidad de los electrocatalizadores que mejores propiedades presentan frente a la ORR.

En la Tabla 1 se resumen los resultados obtenidos utilizando voltametría cíclica (capacidad de los materiales, C) y los resultados observados utilizando el electrodo rotatorio de disco-anillo para caracterizar el comportamiento electrocatalítico frente a la ORR, potencial de inicio (E_{onset}) y número de electrones (n). Se observa que todos los materiales muestran un ligero aumento en la capacidad frente al MGO. El MGO-MnPc es el material que mayor capacidad presenta consecuencia de la presencia de procesos redox asociados al Mn. El material que mejores propiedades electrocatalíticas presenta para la ORR es el MGO-FePc seguido por el MGO-MnPc. En la Figura 1 se muestra el test de estabilidad para el MGO-FePc y el MGO-MnPc comparado con un electrocatalizador comercial de Pt (20% peso) soportado sobre un material carbonoso (Pt/C). Los materiales presentan una menor actividad respecto al Pt/C pero presentan una mayor resistencia al envenenamiento con metanol.

Muestra	C (F·g ⁻¹)	EONSET vs. NHE [V]	n
MGO	4	0.01	2.70
MGO-CuPc	9	0.12	2.69
MGO-FePc	9	0.18	3.97
MGO-MnPc	21	0.13	3.97

Tabla 1-Resultados obtenidos mediante voltametría cíclica y el electrodo rotatorio de disco-anillo. 0.1M KOH.

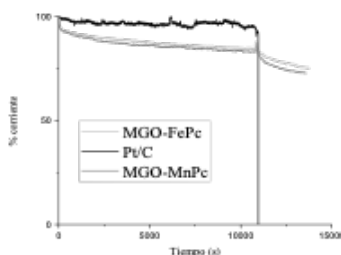


Figura 1-Test de estabilidad para el MGO-FePc y MGO-MnPc y comparación con Pt/C. 0.1M KOH. Cronoamperometría a -0.27 V. Tras 3h se añade metanol hasta concentración 1M.

Agradecimientos: Este trabajo ha sido financiado por el Ministerio de Ciencia e Innovación (PID2019-105923RG-I00)

P27- Soportes fotocatalíticos basados en tejidos industriales modificados para la eliminación de pesticidas.

García Ripoll A., De Oliveira Jardim E., Farrando Pérez J., Silvestre Albero J.
Universidad de Alicante, Alicante, España

e-mail: judit.farrando@ua.es

La creciente contaminación química de las aguas de nuestro planeta es uno de los principales problemas socio-ambientales actuales. Esto se debe al elevado número de compuestos químicos que se liberan a diario sobre los efluentes procedentes de una gran variedad de fuentes como pueden ser núcleos urbanos, entornos rurales y sectores industriales. Dentro de estos contaminantes se encuentra el Imidacloprid, pesticida perteneciente al grupo de los neonicotinoides, cuyo principal problema es la elevada capacidad que presenta para acumularse en la naturaleza, lo que hace que la mayoría de las técnicas de eliminación utilizadas sean ineficaces. Por este motivo, la búsqueda y desarrollo de diferentes métodos para la captura y eliminación de este tipo de compuestos, de manera que se disminuyan sus concentraciones por debajo de los niveles tolerables para el medio ambiente, supone un gran reto para la comunidad científica.

Actualmente, los métodos basados en la oxidación avanzada de este grupo de contaminantes resultan una opción viable ya que presentan una elevada eficiencia, siendo capaces de alcanzar los límites de concentración establecidos por las regulaciones internacionales. Uno de los métodos más interesantes para la eliminación del imidacloprid es la fotocatalisis heterogénea utilizando como fotocatalizador el TiO_2 [óxido de titanio]. La fase activa [TiO_2] puede dispersarse sobre una gran variedad de soportes, los cuales, deben permitir una buena dispersión del óxido de titanio para favorecer sus propiedades fotocatalíticas. Por ello, materiales como carbón, polímeros, zeolitas y sílices han sido ampliamente utilizados para este fin. Sin embargo, la naturaleza pulverulenta de la mayoría de los soportes estudiados supone una limitación en cuanto a su potencial aplicación.

Sobre la base de todo lo anterior, el objetivo del presente trabajo consistió en el estudio de un tejido industrial modificado como soporte de TiO_2 , y su posterior evaluación como fotocatalizador para la adsorción y eliminación de imidacloprid.

Para ello, se partió de un tejido carbonizado de origen industrial el cual fue oxidado e impregnado con TiO_2 mediante dos métodos (Inmersión en disolución e impregnación basada en pulverización directa sobre el tejido). Posteriormente, los tejidos fueron caracterizados mediante adsorción de N_2 a 77 K, difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido, espectroscopia UV-Vis, microfluorescencia de rayos X y termogravimetrías. Por último, para evaluar la capacidad que presentan los tejidos para fotodegradar el imidacloprid, se llevaron a cabo los procesos de oxidación avanzada en el interior de un fotoreactor.

Los resultados obtenidos anticipan que los soportes utilizados, basados en tejidos industriales, presentan un rendimiento prometedor para la eliminación de plaguicidas con una alta eficiencia fotocatalítica, una excelente cinética y elevada capacidad de adsorción, llegando a conseguir valores de eliminación del contaminante de hasta un 97% en tan solo 6 horas de exposición a la luz.

Agradecimientos

Los autores agradecen la financiación de MINECO (PID2019-108453GB-C21 y PCI2020-111968/ERANET-M/3D-Photocat).

P28- Photoactive TiO₂ microspheres with hierarchical structure for water decontamination.

Castellanos Aliaga A., González Calatayud D., Peiteado López M., Caballero Cuesta A., Jardiel Rivas T.

Instituto de Cerámica y Vidrio - CSIC, Madrid, España

ana.castellanos@icv.csic.es

TiO₂ nanoparticles have attracted much attention due to their high reactivity, both from a scientific and technological point of view. Their unique physicochemical properties give them potential applications in a wide range of fields: photocatalysts, dye-sensitised solar cells, Li batteries, etc. In this context, the fabrication of nanosized anatase with hierarchical structures of controlled size and morphology is very interesting due to its potential application as a photocatalyst. Hierarchical structures can achieve low density, high crystallinity and high specific surface area, structural parameters necessary to improve photocatalytic performance. In particular, nanostructures assembled on a spherical morphology have shown high stability and a monodisperse nature that satisfies the aforementioned characteristics.

In this study, the photocatalytic properties of colloidal synthesised TiO₂ nanostructured microspheres developed by our group were evaluated. The photo-efficiency of the TiO₂ microspheres was measured for the photocatalytic oxidation of methyl orange, phenol, paracetamol, ibuprofen and their by-products. Its photoactivity was tested by suspending the photocatalysts at a concentration of 0.5 g/L⁻¹ in an aqueous solution of the corresponding contaminant molecule. The results indicated that the obtained microspheres have better or similar photodegradation rates to P25, but with more direct degradation pathways (generating fewer by-products), and with greater ease of handling and recovery, as it has micrometric sizes.

Acknowledgements

This work was supported by the Agencia Estatal de Investigación through PID2019-104118RB-C21 project and the Ministerio de Economía, Industria y Competitividad, Agencia Estatal de Investigación, through MAT2016-80182-R project. A. Castellanos-Aliaga acknowledges JAE-Intro Program of CSIC for financial support. Dr T. Jardiel also acknowledges the European Science Foundation (ESF) and the Ramon y Cajal Program of MICINN for financial support. D.G. Calatayud also acknowledges the Fundación General CSIC (ComFuturo Program) for financial support.

CATÁLISIS HETEROGÉNEA Y HOMOGÉNEA

P29- Nanopartículas de óxido de silicio y aluminio para la producción de 5-hidroximetilfurfural desde galactosa.

Torres Olea B., Alcalá García M.J., García Sancho C., Cecilia Buenestado J., Moreno Tost R., Maireles Torres P.

Universidad de Málaga, Málaga, España

Benjamin@uma.es

El problema del calentamiento global, fuentes de recursos fósiles limitadas y amenazas de desabastecimiento empujan al desarrollo de nuevos métodos de obtención de recursos procedentes de fuentes renovables, tales como la biomasa. La biomasa procedente de las algas presenta diferentes carbohidratos en su composición que pueden transformarse, mediante deshidratación en presencia de catalizadores, en 5-hidroximetilfurfural (HMF), una molécula plataforma muy estudiada por su potencial en el campo de los materiales poliméricos y biocombustibles. En este trabajo, se exponen los resultados obtenidos con nanopartículas de silice y aluminio mesoporosas, que muestran prometedores rendimientos de HMF desde galactosa, un monosacárido presente en muchas algas.

Resultados y discusión

Se sintetizaron nanopartículas de forma esférica con diferentes relaciones molares Si/Al (10-40), denominadas como ASN_x, donde x representa la relación Si/Al, que se emplearon en la deshidratación de galactosa (Figura 1). El proceso de deshidratación se llevó a cabo en reactores de vidrio, utilizando 0.15 g de galactosa, 0.05 g de catalizador, y un sistema bifásico (1.5 ml de agua y 3.5 ml de metil isobutil cetona [MIBK]). Durante la reacción, los centros ácidos de las nanopartículas deshidrataron la galactosa a HMF, más apolar, que se extrae in situ en el disolvente orgánico.

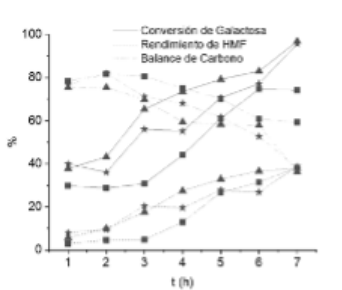


Figura 1. Conversión de galactosa, rendimiento de HMF y balance de carbono obtenido para ASN10 (triángulos), ASN20 (estrellas) y ASN40 (cuadrados), a 170°C.

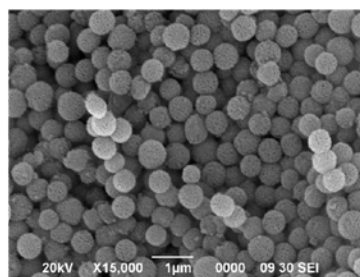


Figura 2. Imagen de Espectroscopía electrónica de barrido obtenida del catalizador de ASN40.

Los datos catalíticos muestran que estos materiales son activos como catalizadores ácidos sólidos en la deshidratación de galactosa, y permiten lograr un 40% de rendimiento de HMF. Más elevadas concentraciones de aluminio en el material proporcionaron una mayor actividad en la conversión de galactosa y rendimiento en HMF a tiempos cortos, pero los resultados para los diferentes catalizadores tienden a igualarse a tiempos más elevados. Tras 7 horas de reacción, se consume casi la totalidad de la galactosa inicialmente presente y el balance de carbono se reduce a valores entre un 60 y un 40% del inicial debido a la polimerización de los productos de reacción. Los catalizadores se han caracterizado mediante diferentes técnicas físico-químicas, y, mediante microscopía SEM, se observan nanopartículas con un diámetro de 300-400 nm (Figura 2). Su estructura porosa facilita la difusión de los reactivos y productos, con un núcleo de silicio y una corteza de aluminio activa en la deshidratación.

Agradecimientos: Se agradece al Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades [RTI2018-094918-B-C44], a la Unión Europea (Fondos FEDER: UMA18-FEDERJA-171) y a la Universidad de Málaga por su financiación. B. Torres Olea agradece al Ministerio de Universidades su contrato predoctoral.

APLICACIONES INDUSTRIALES: PETROQUÍMICA, REFINO Y QUÍMICA FINA

P31 - Óxidos Mixtos De Cobre Y Cerio Soportados En Monolitos De Cordierita En Forma De Panel De Abeja Empleados Como Catalizadores Heterogéneos En La Reacción De Acilación De 1,4-Dioxano.

Goma Jiménez D.¹, Capellán Alba A.¹, Sierra Padilla A.², Gatica Casas J.M.¹, Vidal Muñoz H.¹, Guerra Martínez F.M.², Moreno Dorado F.J.²

1. Departamento de Ciencia de Materiales, Ingeniería Metalúrgica y Química Inorgánica. Universidad de Cádiz., Puerto RealCádiz , España

2. Departamento de Química Orgánica. Universidad de Cádiz., Puerto RealCádiz , España

e-mail del autor principal: josemanuel.gatica@uca.es, francisco.guerra@uca.es

La activación directa de enlaces activados C-H es uno de los campos que ha experimentado un mayor auge en los últimos años. Funcionalizar de forma selectiva, sustratos que generalmente se emplean como disolventes debido a su poca o escasa reactividad requiere del uso de catalizadores apropiados. Recientemente, desarrollamos en el seno del grupo catalizadores basados en óxidos mixtos de cobre e hierro que permitían la obtención con buenos rendimientos de derivados aciloxilados de 1,4-dioxano usando perésteres que debían ser previamente preparados. Por otro lado, en un trabajo posterior, desarrollamos catalizadores basados en estructuras de cordierita con un diseño de panel de abeja con óxidos de cobre-hierro depositados que resultaron ser excelentes catalizadores en la reacción de oxidación de Kharasch-Sosnovsky del ciclohexeno.

El uso de catalizadores estructurados permite un fácil escalado de la reacción por lo que en este trabajo se ha propuesto el desarrollo de catalizadores basados en Cu y Ce soportado sobre monolitos comerciales de cordierita con estructura de panel de abeja previamente recubiertos con Al_2O_3 para catalizar la síntesis de 1,4-dioxano-2-il benzoato 3 a partir de 1,4-dioxano y ácido benzoico, usando hidroperóxido de terc-butilo (TBHP).

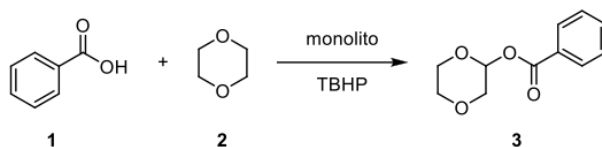


Figura 1: Reacción de acilación del 1,4-dioxano con ácido benzoico

Como variables se ha estudiado la influencia en la actividad catalítica de la presencia de Cu y/o Ce, así como el método de preparación por impregnación de los monolitos seguido: un solo metal (ICu, ICe) o dos metales, bien por impregnación secuencial de Ce y Cu (ICeCu) o por co-impregnación (CoCeCu). Los catalizadores obtenidos han sido caracterizados a nivel composicional (ICP y FRX), redox (TPR-H₂), estructural (DRX), textural (BET y BJH), microscópico (SEM-EDS) y de estabilidad del recubrimiento. Los test catalíticos se realizaron en reactores cerrados de alta presión de 25 ml de capacidad, en los que se dispuso un monolito y se disolvió un mmol de ácido benzoico (122mg) en 15 ml de 1,4-dioxano, calentándose a 120 °C durante 24 horas tras la adición de 3 equivalentes de TBHP (70% disolución acuosa).

El estudio realizado sugiere que tanto la naturaleza del metal depositado como el método de preparación empleado tienen una influencia sobre la actividad catalítica en las condiciones experimentales ensayadas. En particular modulan tanto el rendimiento de la reacción como la selectividad del proceso.

CATÁLISIS HETEROGÉNEA Y HOMOGÉNEA

P32- Valorización de la borra del café: Producción de biodiesel y 5- hidroximetilfurfural/furfural.

Perez Merchan A.M.^{1,2}, Marpartida García I.^{1,2}, Maireles Torres P.¹

1. Universidad de Málaga, Málaga, España 2. Deasyl SA, Ginebra, Suiza

a.perez@deasyl.ch

El calentamiento global y la creciente escasez de los recursos fósiles limitados están impulsando al desarrollo de nuevos métodos para la transformación de residuos en productos de mayor valor añadido y biocombustibles, los cuales pueden proceder de fuentes renovables, como es la biomasa. La borra del café (Spent Coffee Grounds, SCG) es uno de los residuos en España con mayor generación tanto de procedencia del grano entero, grano molido como del café soluble. Los diferentes componentes del café usado pueden separarse y posteriormente valorizarse, en presencia de catalizadores heterogéneos, para producir biodiésel, alternativa a los combustibles fósiles, 5-hidroximetilfurfural (HMF) y furfural, moléculas plataforma estudiadas por su gran potencial para materiales poliméricos, y el residuo sólido final puede transformarse en carbón activo. En este trabajo, se exponen los resultados obtenidos en la valorización de la borra de café, y se compara el uso de tratamientos convencionales con mecanoquímicos, ya que el objetivo es desarrollar procesos más sostenibles y escalables. Para la producción de biodiésel se han empleado catalizadores basados en óxido de calcio, mientras que la deshidratación de los azúcares, presentes en los licores obtenidos mediante autohidrólisis del sólido obtenido después de la extracción de lípidos, se ha usado óxido de aluminio y cloruro cálcico.

En el siguiente esquema se exponen las diferentes etapas de la valorización total de la borra de café:

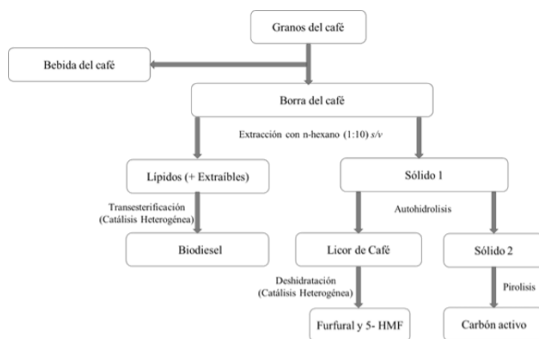


Figura 1. Esquema general de la valorización de la borra de café

Se realizaron diferentes extracciones de lípidos presentes en la borra de café, modificando parámetros tales como el tipo de proceso [extracción mediante Soxhlet o mecanoquímica], tiempo de tratamiento, relación borra de café:disolvente y temperatura de tratamiento.

La reacción de transesterificación se realizó optimizando la relación metanol:lípidos, el tiempo de reacción y el porcentaje de catalizador, logrando un rendimiento de 98.39 ± 0.05 %.

La preparación de los licores de azúcares se llevó a cabo con una relación másica borra de café:agua de 1:10, con diferentes tipos de pre-tratamiento, en un reactor hidrotermal durante 30 minutos a 180°C. Posteriormente se analizó mediante HPLC el contenido de azúcares, antes de realizar la etapa de deshidratación, dando mejores resultados los licores obtenidos después de un tratamiento mecanoquímico. Para este proceso de deshidratación se usaron sistemas bifásicos agua:tolueno.

Agradecimientos: Se agradece al Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades [RTI2018-094918-B-C44], a la Unión Europea [Fondos Feder: UMA18-FEDERJA-171] y a la Universidad de Málaga por su financiación. A.M. Perez Merchan agradece a Deasyl su contrato predoctoral.

FOTOCATÁLISIS, ELECTROCATÁLISIS Y BIOCÁTÁLISIS

P33- Electrocatalizadores para la reducción de oxígeno basados en materiales de carbono derivados de residuos biomásicos.

Vela Murillo I.¹, Pérez Rodríguez S.¹, Sebastián Del Río D.¹, Alegre Gresa C.¹, Tsoncheva T.², Petrov N.², Paneva D.², Lázaro Elorri M.J.¹

1. Instituto dae Carboquímica, Zaragoza, España 2. Bulgarian Academy of Sciences, Sofia, Bulgaria

e-mail del autor principal: irevccsl@gmail.com

El aprovechamiento de residuos agrícolas para la producción de materiales de carbono con aplicación en pilas de combustible ha emergido en las últimas décadas como una estrategia prometedora en línea con el concepto de economía circular. En estos dispositivos electroquímicos, resulta clave el desarrollo de catalizadores activos y duraderos para la reacción de reducción de oxígeno (ORR). Entre las diferentes formulaciones catalíticas estudiadas, los metales del grupo del platino (PGM) presentan una excelente actividad hacia la ORR, así como una adecuada estabilidad. Sin embargo, estos metales son caros y escasos, lo que los hace inadecuados para la comercialización extensiva de las pilas de combustible. Se han propuesto diferentes estrategias para reducir/eliminar la cantidad de PGM, como la aleación con otros metales, la dispersión de la fase activa usando soportes con una porosidad desarrollada o el uso de sistemas catalíticos basados en metales no nobles. Entre estas últimas formulaciones, los electrocatalizadores basados en metales de transición no nobles dispersos atómicamente en un material de carbono dopado con nitrógeno (M-N-C, M = Fe, Co, etc.) son los candidatos más prometedores para ORR.

En este trabajo se estudia el uso de residuos de biomasa como precursores de carbono baratos, abundantes y sostenibles para la síntesis de electrocatalizadores Fe-N-C activos para la ORR. Los catalizadores se prepararon por una ruta sencilla que consiste en la carbonización y la activación con vapor de agua de los bio-recursos, seguido de un posterior tratamiento térmico del carbono nanoporoso resultante en presencia de urea y nitrato de hierro como precursores de nitrógeno y metal, respectivamente. Finalmente, los catalizadores sintetizados se sometieron a un lavado ácido para eliminar las especies de Fe no estables, resultando en los catalizadores Fe-N-C. Como fuente de carbono se utilizaron dos residuos agrícolas: planta de aronia y huesos de melocotón. Además, se extrapóla la estrategia para la síntesis de un carbono obtenido a partir de una mezcla de hulla y biomasa (furfural). Las propiedades fisicoquímicas de los materiales de carbono y electrocatalizadores se analizaron mediante diferentes técnicas de caracterización de sólidos, mientras que el comportamiento electroquímico para la ORR se evaluó en una celda electroquímica de tres electrodos usando NaOH 0,1 M como electrolito.

Los espectros Mössbauer y de fotoemisión de rayos X (XPS) evidenciaron la incorporación de especies Fe_N, junto con grupos piridínicos/pirroles en las tres matrices carbonosas. Con respecto a las propiedades texturales, el precursor de carbono jugó un papel fundamental en la porosidad: el material derivado de la mezcla hulla/furfural presentó una estructura principalmente microporosa mientras que las bases carbonosas obtenidas a partir de aronia y huesos de melocotón mostraron un cierto contenido de mesoporos. Del mismo modo, los patrones de difracción de rayos X (XRD) de los catalizadores obtenidos a partir de los residuos agrícolas mostraron la generación de planos grafiticos durante el tratamiento térmico en presencia de hierro. Estas diferencias fisicoquímicas influyeron significativamente el comportamiento electroquímico para la ORR. Los dos materiales derivados en su totalidad de residuos de biomasa presentaron una mayor habilidad para la reducción de oxígeno que su análogo obtenido a partir de hulla/furfural. En particular, cuando se utilizó huesos de melocotón como precursor de carbono, el catalizador resultante presentó una actividad cercana al material de referencia (catalizador comercial Pt/C) con una pendiente de Tafel de 60 mV dec⁻¹. Los resultados muestran que la estructura micro/mesoporosa, junto con la creación de dominios grafiticos dan como resultado una alta cantidad relativa de especies Fe_N, y funcionalidades de nitrógeno que determinan el comportamiento electrocatalítico.

Agradecimientos

Los autores desean agradecer a EIT RAW MATERIAL EIT16320, Horizonte 2020 la concesión del proyecto de referencia BLOW UP "Balkans Waste to Products: transfer of Nol model to Balkan area: desiloting new waste-derived raw materials and development new application".

APLICACIONES INDUSTRIALES: PETROQUÍMICA, REFINO Y QUÍMICA FINA

P34- Preparación De Carbones Activos A Partir De Residuos De Petróleo Mediante Activación Física.

Betancur Guerrero Y., Artón Devesa M., Silvestre Albero J., Martínez Escandell M.
 Universidad de Alicante, Alicante, España

*e-mail: yuli.betancur@ua.es

La producción de carbones activos a partir de coques o breas de petróleo mediante activación física con CO_2 o $\text{H}_2\text{O}_{(v)}$ representa una alternativa más amigable medioambientalmente en comparación con la activación química puesto que no se requieren reactivos químicos y no es necesario el lavado posterior a la activación. Sin embargo, este proceso resulta difícil debido a la baja reactividad de los carbones con dichos agentes activantes. Estudios previos han mostrado que la introducción de metales y semi-metales en las breas puede alterar la naturaleza química de la superficie del carbón, favoreciendo la interacción entre el adsorbato y la brea. De este modo, los compuestos seleccionados y disueltos en el residuo de petróleo juegan un papel muy importante puesto que pueden catalizar o inhibir las reacciones que tienen lugar durante el proceso de pirólisis, afectando a la estructura de la mesofase, así como a la textura del producto final. En este trabajo se pretende mejorar los resultados de la activación física, modificando la estructura gráfica de los carbones mediante el dopado con heteroátomos como N, S, O, Si o Fe. Las características estructurales, composicionales, superficiales y las propiedades cristalinas del carbón fueron analizadas mediante microscopía óptica de luz polarizada, TG, FTIR, Raman, XPS y DRX. Adicionalmente, la porosidad de los materiales obtenidos fue evaluada a partir de las isotermas de adsorción de N_2 a -196°C y CO_2 a 0°C . En términos generales, los cambios estructurales y composicionales más significativos se apreciaron en los carbones con el mayor porcentaje de Si y los dopados con oxígeno obtenidos a menor temperatura. Como se puede apreciar en la Figura 1, la estructura para DO+Si (2%) y DO+O es completamente isotrópica en comparación con los dominios fluidos que presenta el carbón sin dopar (DO). Mediante DRX se pudo comprobar un incremento del espaciado entre láminas para estos dos carbones, indicando que la incorporación de Si y O a la estructura desplazan las láminas pregrafíticas, provocando una pérdida del ordenamiento, lo cual fue corroborado mediante el análisis RAMAN

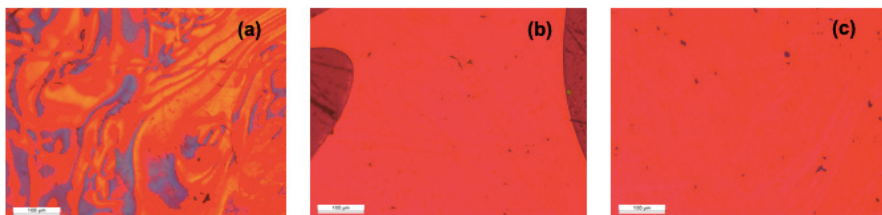


Figura 1. Microestructura obtenida mediante microscopía de luz polarizada para las muestras (a) DO, (b) DO+Si (2%) y (c) DO+O

Es importante mencionar que los resultados más relevantes se obtuvieron al emplear $\text{H}_2\text{O}_{(v)}$ como agente activante, los carbones desarrollaron mayor área superficial en comparación con tratamiento con CO_2 . Como se muestra en la Tabla 1, las áreas superficiales de DO+Si (2%) y DO+O fueron las más elevadas, mientras las obtenidas para las demás muestras fueron demasiado bajas para su utilización como carbones activos.

Tabla 1. Área superficial aparente de los materiales activados con $\text{H}_2\text{O}_{(v)}$

Muestra	DO	DO+Si (0.2%)	DO+Si (2%)	DO+N	DO+S	DO+Fe	DO+O+T	DO+O
S_{BET} (m^2/g)	300	270	940	250	280	130	410	1500

Agradecimientos: Los autores agradecen al Ministerio de Ciencia e Innovación por el proyecto PDI2019, código N° 108453GB-C21.

CATÁLISIS MEDIOAMBIENTAL

P35-Catalizadores BaMnO₃ para reacciones de oxidación: efecto del método de síntesis.

Torregrosa Rivero V., Sánchez Adsuar M.S., Illán Gómez M.J.

Materiales Carbonosos y Medio Ambiente. Dpto. Química Inorgánica. Universidad de Alicante, Alicante,

vero.torregrosa@ua.es

Los óxidos mixtos tipo perovskita (ABO₃) han sido ampliamente estudiados para aplicaciones catalíticas debido a que sus propiedades físico-químicas pueden ser moduladas, lo que permite el diseño de sitios activos para reacciones específicas. Entre las diversas estrategias de optimización de estos materiales, es destacable el uso de diferentes métodos de síntesis, puesto que las condiciones de síntesis determinan las propiedades físico-químicas, y por ello, también la actividad catalítica. En el presente trabajo se ha estudiado la actividad para reacciones de oxidación de catalizadores de fórmula BaMnO₃, sintetizados mediante el método sol-gel [BM], sol-gel modificado empleando negro de carbón como plantilla sólida (BM-C600, BM-C700 y BM-C850) e hidrotermal [BM-H].

Experimental: Los catalizadores se obtuvieron utilizando tres procedimientos de síntesis [sol-gel, sol-gel modificado e hidrotermal]. El catalizador BM-H se calcina a 600°C/6h, los catalizadores BM-C600, BM-C700 y BM-C850 se calcinan a 600°C, 700°C y 850°C, respectivamente, y BM es calcinado a 850°C/6h. Las técnicas de caracterización empleadas fueron: adsorción de N₂ a 77K, DRX, ICP, XPS, RTP-H₂, DTP-O₂ y SEM. Los estudios de actividad catalítica se realizaron en dos sistemas, según la reacción a estudiar: i). Oxidación NO y Oxidación de carbonilla asistida por NO_x; en un reactor de cuarzo tubular, con relación 1:4 [catalizador:SiC] y 1:4:16 [carbonilla modelo:catalizador:SiC] para la reacción con carbonilla, 500mL/min [500ppm NO_x, 5%O₂ en N₂], utilizando analizadores NDIR-UV específicos para NO, NO₂ y O₂. ii) Oxidación de CO con oxígeno: en un reactor de cuarzo en forma de U, con relación 1:3 [catalizador:SiC], 100mL/min [1% CO-1%O₂ en He]. y un cromatógrafo de gases [HP6890 series] con dos columnas [Porapak-Q y MolSieve-13X] y TCD y iii). Oxidación de CO con NO: en un reactor de cuarzo tubular con 50 mg de catalizador, 100mL/min [1% CO-1%O₂ en He] y un cromatógrafo de gases [7890A-Agilent] que trabaja en modo Split [dilución del flujo 1:20] con dos columnas [Porapak-Q y MolSieve-13X] y TCD.

Resultados: Todos los catalizadores presentan: i) estructura tipo perovskita BaMnO₃ hexagonal [Figura 1.a], según los resultados de DRX, ii) la composición estequiométrica BaMnO₃, excepto el catalizador BM-H, que presenta una deficiencia en bario [Ba_{0.9}MnO₃], según resultados de ICP-OES; iii) contienen Mn(III) y Mn(IV), como se concluye de XPS y RTP-H₂ [Figura 1.b.]; y iv) vacantes de oxígeno, como se deduce de los resultados de XPS y DTP-O₂. Estas características proporcionan a los catalizadores una elevada movilidad de oxígeno, que es muy interesante para catalizar reacciones de oxidación. Los ensayos de actividad revelan que los catalizadores son activos para la oxidación de NO, la oxidación de carbonilla asistida por NO_x [Figura 1.c], y para la oxidación de CO con oxígeno, siendo el catalizador deficiente en bario [BM-H] el que presenta la actividad catalítica más elevada. Sin embargo, los catalizadores no son activos para la oxidación de CO con NO, puesto que se produce la oxidación de CO a CO₂ con el oxígeno procedente de la red de la perovskita.

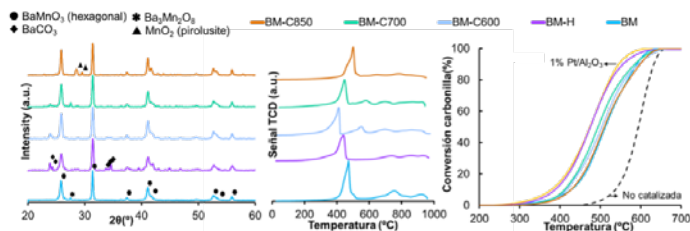


Figura 1-a. Difractogramas de la serie BaMnO₃; b. perfiles de consumo de hidrógeno; c. Conversión de carbonilla en presencia de NO_x

Agradecimientos. Los autores agradecen la financiación económica al Gobierno de España [MINCINN:Proyecto PID2019-105542RB-I00] y a la Unión Europea [Fondos FEDER]. V. Torregrosa-Rivero agradece a la Generalitat Valenciana por su contrato predoctoral [ACIF17/221].

Miércoles, 13 de julio - Comunicaciones Orales

CATÁLISIS MEDIOAMBIENTAL

020- Estabilidad Del Material De Doble Función Ru-Na-Ca/Al₂O₃ En Ciclos De Adsorción De CO₂ E Hidrogenación A CH₄ En Presencia De O₂ Y NO_x.

Bermejo López A., Pereda Ayo B., Onrubia Calvo J.A., González Marcos J.A., González Velasco J.R.

Departamento de Ingeniería Química, F. de Ciencia y Tecnología, U. del País Vasco UPV/EHU, Leioa

alejandro.bermejo@ehu.es

El proceso cíclico de adsorción de CO₂ e hidrogenación a CH₄ en materiales de doble función (DFM) ha mostrado un interés creciente en los últimos años. Esta forma de operación elimina la costosa etapa de purificación de CO₂ requerida en la metanación con alimentación continua de CO₂ e H₂. Los DFMs presentan un compuesto adsorbente de CO₂ y un metal para la metanación. Recientemente se ha estudiado la presencia simultánea de Na y Ca en el mismo Ru-DFM; se ha podido modular la basicidad variando la relación Na/Ca y potenciar la producción de CH₄. El DFM 4Ru-8Na-8Ca/Al₂O₃ fue seleccionado como óptimo. En este trabajo se estudia el comportamiento de este DFM en largos periodos de operación, bajo condiciones de emisiones reales de gases de combustión. Se analiza la influencia de la concentración de CO₂ en el rango 1,5-15%. Por otra parte, se estudia la influencia de la presencia de O₂ (0-10%) y NO_x (0-2000 ppm), durante el periodo de adsorción, individual y conjuntamente. Finalmente, se analiza la estabilidad de los DFMs preparados, a través de la variabilidad de sus propiedades fisicoquímicas. En la operación en presencia sólo de CO₂, se confirma que una vez alcanzado el estado estacionario ciclo a ciclo, el proceso es cíclico y repetitivo. Además, se cierra el balance de carbono (error<2%) y la relación H₂O/CH₄ es muy cercana a 2, de acuerdo con la estequiometría de la reacción de Sabatier (CO₂+4H₂→CH₄+2H₂O). La Figura 1a muestra la evolución de las producciones de CH₄ y CO en ciclos realizados con diferentes concentraciones de CO₂ durante el periodo de adsorción. A medida que aumenta la concentración de CO₂, aumenta la cantidad de CH₄ producida. Una mayor concentración de CO₂, facilita su difusión a través de la capa de carbonato para su posterior formación. Sin embargo, en el rango de concentración habitual de los gases de combustión (5-15%), no se observa gran variabilidad, con producciones elevadas de CH₄ (305-328 μmol g⁻¹) y una selectividad superior al 99.5%. La Figura 1b muestra la evolución de las producciones de CH₄ y CO en ciclos realizados con diferentes concentraciones de O₂ (junto con un 10% de CO₂). La incorporación de O₂ en el periodo de adsorción disminuye la producción de CH₄, que se acentúa con el aumento de su concentración. Esta disminución se atribuye principalmente a la oxidación de los centros metálicos que conduce a una limitación de la capacidad de reducción. La producción de CH₄ con 10% de O₂ en el periodo de adsorción, se estabiliza en 244 μmol g⁻¹; por lo que se concluye que el DFM 4Ru-8Na-8Ca/Al₂O₃ es adecuado para operar en presencia de O₂. Por otro lado, la evolución de las producciones de CH₄ y CO realizadas con diferentes concentraciones de NO (junto con un 10% de CO₂) se recogen en la Figura 1c. La adición de NO crea una adsorción competitiva con CO₂ por los centros de adsorción. Aun así, resulta viable la operación de este DFM para operar en presencia de NO_x al obtenerse altas producciones de CH₄ (271-255 μmol g⁻¹) con diferentes concentraciones (0-2000 ppm) de NO_x. También se evidencia la viabilidad del DFM en la operación con presencia conjunta de O₂ y NO_x. Para la prueba de estabilidad se realizaron 207 ciclos adsorción/hidrogenación, lo que supone 34 horas de operación, en las que se observa una ligera sinterización de partículas metálicas (dispersión de rutenio de 25% (5 nm) a 16% (8 nm)). No obstante, el DFM presenta una alta resistencia a la presencia de O₂ y NO_x en el periodo de adsorción, exhibiendo estabilidad en la operación dual tras 34 horas de operación. La formulación DFM 4Ru-8Na-8Ca/Al₂O₃ se descubre como un material prometedor para la operación industrial en presencia de O₂ y NO_x.

Agradecimientos. Al Ministerio de Ciencia e Innovación (PID2019-105960RB-C21) y al Gobierno Vasco (IT1297-19).

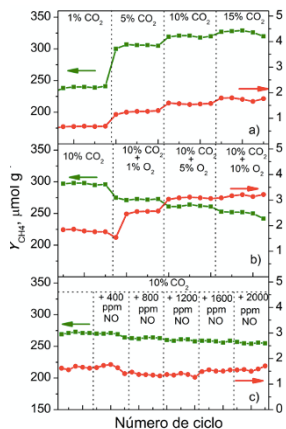


Figura 1. Producciones de CH₄ y CO para ciclos realizados con diferentes concentraciones de CO₂ (a), O₂ (b) y NO (c) durante el periodo de adsorción.

CATÁLISIS Y ENERGÍA

021- Transition Vs Noble Metal Catalyst For CO₂ Valorisation Via RWGS, An Approach To Reaction Mechanism.

Torres Sempere G., Luque Álvarez L.A., Bobadilla Baladrón L.F., Odriozola Gordón J.A., Pastor Pérez L., Ramírez Reina T.

Instituto de Ciencia de Materiales, Sevilla, España

g.torres.sempere@csic.es

Research interest in the RWGS reaction is booming given its versatility as gas-phase CO₂ conversion route in the context of a circular economy. Herein TiO₂-supported catalysts with different active phases, transition vs noble metals (1 wt.% Pt, 10 wt.% Cu and Ni) and promoted with 2.5 wt.% Cs (Pt/TiO₂, Pt-Cs/TiO₂, Cu/TiO₂, CuCs/TiO₂, Ni/TiO₂ and NiCs/TiO₂) have been studied with the ultimate goal to achieve high performance in the low-temperature range where the reaction competes with the CO₂ methanation process. 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. The 6 catalysts were synthesised by sequential wet impregnation method and calcinated at 550 °C. The catalytic activity was measured at three different temperatures (300, 400 and 500 °C) for 24h at each one. The reactant flow was held constant for a H₂/CO₂ molar ratio of 4 and a weight hour space velocity of 30 L g⁻¹ min⁻¹. Figure 1 shows the catalytic activity results. The insertion of Cs always increased the selectivity to CO.

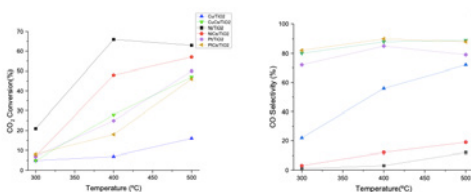


Figure 1. CO₂ conversion (left) and CO selectivity (right) of the 6 catalytic systems.

Pt catalysts were chosen for an investigation under reaction conditions by means of operando DRIFTS measurements, due to its better conversion and selectivity at lower temperatures. The results obtained indicated that Pt/TiO₂ follow a redox mechanism for the synthesis of CO, while in the Pt-Cs/TiO₂ 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-Cs/TiO₂ [-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 H₂/Ar and CO₂/Ar surface were successively altered during periods of 5 min each one. The results (Figure 2) confirmed the previous hypothesis. Overall, our study demonstrates that Cs is an excellent promoter for the RWGS enabling high selectivity in the low-temperature range, opening new mechanistic pathways for gas-phase CO₂ upgrading

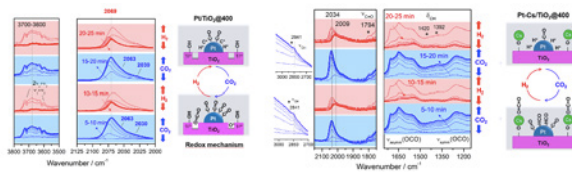


Figure 2. Temporal evolution of DRIFT spectra on Pt/TiO₂ (left) and Pt-Cs/TiO₂ (right) by switching 50 ml min⁻¹ 10% H₂/Ar and 50 ml min⁻¹ 10% CO₂/Ar each 5 min at 300 °C. Tentative reaction mechanism proposed for Pt/TiO₂ (left) and Pt-Cs/TiO₂ (right).

022- Enhanced CO₂ Methanation Process Based On Multifunctional Catalysts. Adsorption/Desorption Capacity In Presence Of H₂O.

Mercader Plou V.D., Durán P., Sanz-Martínez A., Francés E., Herguido J., Peña J.Á.

Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón, Zaragoza, España

*vmercader@unizar.es

The inclusion of an alkali or an alkaline earth group in a bifunctional Ni-Fe catalyst supported on g-Al₂O₃ was proposed as an intensification for conventional Ni based catalysts used in methanation processes. An improvement in CO₂ storage over the multifunctional catalyst surface was shown. Thus, H₂ interaction with CO₂ over the catalytic surface might be improved, boosting the methanation process.

Introduction: Power to Gas technologies (PtG) have shown the capacity of generating an alternative energy vector (i.e., methane), from green hydrogen and streams rich in CO₂ (i.e., biogas). As result of Sabatier reaction (r.1), CO₂ is transformed into methane in presence of H₂ giving rise to the term synthetic natural gas (SNG). The Sabatier reaction has usually been catalyzed using Pd, Ru and Ni based catalysts supported on g-Al₂O₃, because of their selectivity and activity. However, the high price of precious metals and rare earths has motivated the research in alternative catalysts for methanation. CREG group developed in previous works a lab-made Ni-Fe (7.5:2.5 wt%) catalyst supported on (g-Al₂O₃) that showed reduction in coking. Additionally, the resulting catalyst exhibited similar activity and selectivity than that of Ni and Ru based catalysts, but with a significant reduction in the catalyst price. Previous positive results of the Ni-Fe catalyst focused the research in how to intensify the methanation process. Including an alkali or an alkaline earth metal in the Ni-Fe catalyst synthesis was studied in order to improve the interaction of H₂ and CO₂ over the catalyst surface. Alkali and alkaline earth groups generate chemical adsorption of CO₂, "storing" it until the hydrogenation step takes place. The CO₂ and water adsorption behavior of the multifunctional catalysts were tested by thermogravimetry. Experiments in TGA were carried out under conditions shown in Table 1. Results of the adsorption steps are presented in Figure 1. Adsorption steps were carried out in a row, without regeneration steps between the adsorption periods.

Results: Multifunctional catalysts presented higher CO₂ mass gain in comparison to Ni-Fe catalyst (6 times lower than results from multifunctional catalysts). Adsorption of CO₂ in water presence showed similar behavior for all samples, increasing the same percentage in mass. In the third sequential step (H₂O), multifunctional catalysts totally released the CO₂ stored, keeping similar values of mass gain than in Ni-Fe. After introducing CO₂ to the H₂O feeding (i.e., fourth step), the mass gain rose to values lower than in the previous CO₂+H₂O second step. Finally, during the last CO₂ step the values of mass gain returned to similar ones than in the first CO₂ adsorption step, but slightly higher than in step 1.

Conclusions: The inclusion of alkali and alkaline earth metals significantly improved the CO₂ adsorption capacity of multifunctional catalysts. CO₂ was totally removed in step 3rd as effect of temperature (400 °C). H₂O competes partially with CO₂ for the adsorption centers. CO₂ adsorption capacity was recovered after removing the H₂O from the gas inlet.

Table 1 TGA analysis conditions

Catalyst load	20.0 ± 0.1 mg
Total volumetric flow	100 mL (STP) / min
CO ₂ concentration (inlet flow)	40 v%
H ₂ O concentration (inlet flow)	10 v%
H ₂ concentration (activation)	50 v%
Inert gas (dilutant)	N ₂
Pressure	1 bar
Adsorption steps duration	30 min (each one)

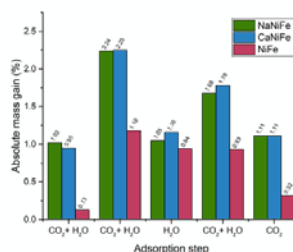


Figure 1.- TGA mass gain for catalyst samples subjected to different atmospheres

Acknowledgments This work has been carried out with financing for grant PID2019-104866RB-I00 by MCIN/AEI /10.13039/501100011033. CREG research group (T43-20R) is being supported by Gobierno de Aragón (Aragón, SPAIN) through European Social Fund (FSE-FEDER). Also, V.D.M express his gratitude for the contract PRE2020-095679, and ASM for his contract BES-2017-082069.

023- Hydrogenation Of CO And CO₂ To Methanol Over Oxide Supported-Cu NPs: Key Intermediates And Role Of Surface Lewis Acid Sites.

López Luque I.¹, Kim J.², Concepción Heydorn P.¹, Prieto González G.^{1,2}

1. Instituto de Tecnología Química ITQ-UPV, Valencia, España 2. Max Planck Institute KOFO, Mülheim An Der Ruhr, Alemania

*E-mail: prieto@itq.upv.es

Introduction

Copper is known for being a selective hydrogenation catalyst of CO₂ 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. Therefore, a critical step towards a rational catalyst design is the definition of quantitative, universal and predictive physicochemical descriptors for these metal-oxide promotion effects. 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 investigate the effect of Lewis acid sites on the overall reaction energy barrier and address differences and similarities for the conversion of each carbon oxide to methanol.

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 -Al₂O₃ 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] and a surface content of 1.5 Cu_{at} nm⁻² by incipient wetness impregnation. 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 H₂/CO₂ and H₂/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. H/D kinetic isotope effects were studied under these reaction conditions replacing H₂ for D₂ in the feed

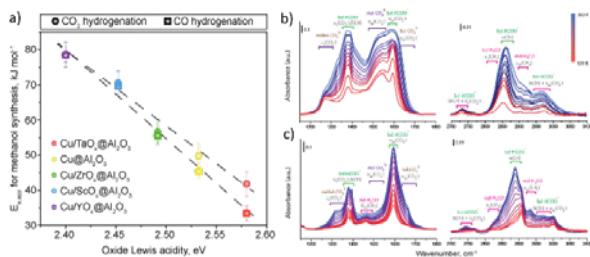


Figure 1: a) Evolution of the apparent activation energy for methanol formation with the Lewis acidity on the peripheral oxide for CO₂ and CO hydrogenation; b,c) Temperature-programmed CO₂-FTIR over b) Cu/ZrO_x@Al₂O₃ and c) Cu/YO_x@Al₂O₃. Results and discussion

Higher methanol formation rates were observed for CO₂ 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. 1a)]. These catalytic results, combined with in situ CO_x-FTIR and the kinetic isotope effect, suggest that similar key reaction intermediates are taking part in a kinetically determinant reaction step, likely formate hydrogenation. CO_x-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 [Fig.1b)]. These findings suggest mechanistic similarities for the hydrogenation of both CO_x and underscore the involvement of Lewis centers.

Acknowledgements: The Spanish Ministry of Universities is acknowledged for the FPU grant n° FPU19/02897

CATÁLISIS Y ENERGÍA

024- Electrocatalizadores basados en hierro soportado en materiales carbonosos porosos para electrolizadores de membrana aniónica.

Pabón Román M., Chaparro Garnica J., Cazorla Amorós D., Morallón Nuñez E.

Universidad de Alicante, San Vicente Del Raspeig,

E-mail: melissa.pabon@ua.es

En búsqueda del aprovechamiento de energías renovables, el hidrógeno puede ser una solución para ayudar a la implementación completa de estas fuentes de energía en el sistema energético. Actualmente, una forma de obtención de hidrógeno es a través de la electrolisis del agua, proceso que se lleva a cabo en electrolizadores que pueden tener distintas configuraciones, siendo los que emplean membranas de intercambio iónico alcalinas una de las tecnologías que más interés pueden tener en el futuro. Esto es así ya que, al realizarse las reacciones en medio alcalino, es posible utilizar catalizadores no basados en metales preciosos.

Los materiales preparados en este trabajo son catalizadores basados en hierro (Fe) soportados sobre un carbón activado. El método de síntesis fue un tratamiento de carbonización hidrotermal (HTC), en presencia de H_3PO_4 a bajas concentraciones de un residuo de biomasa [cáscara de almendra], seguido de un tratamiento de activación a 450 °C y posterior tratamiento térmico a 900 °C (AC). En uno de los catalizadores la síntesis hidrotermal se realizó en presencia de hierro (Fe/HTC). En los demás catalizadores el Fe se incorpora posteriormente mediante un método convencional de impregnación húmeda con una etapa posterior de reducción empleando $NaBH_4$ (Fe/AC/RED). Además, se preparó otro catalizador omitiendo la etapa de reducción (Fe/AC/NR). El precursor de Fe empleado fue fosfato de hierro y en todos los casos se añadió el precursor con el fin de obtener un contenido final de metal del 3 % en peso en cada catalizador. Los materiales resultantes se caracterizaron fisicoquímicamente y se estudió su actividad electrocatalítica en la reacción de formación de dióxigeno (OER) y en la reacción de formación de hidrógeno (HER).

Las curvas de polarización permiten el estudio de la actividad electrocatalítica en la OER y en la HER, con esta caracterización fue posible determinar que el electrocatalizador con un mejor desempeño es aquel en el cual se ha incorporado la especie catalítica durante el tratamiento hidrotermal (Fe/HTC). Como se puede observar en la Figura 1(a), el potencial de inicio de la OER es de 1.53 V vs. RHE, en comparación con el catalizador en el cual la incorporación de la especie catalítica se llevó a cabo mediante impregnación húmeda, siendo el potencial de inicio para este de 1.45 V; sin embargo, la densidad de corriente obtenida es mucho mayor para Fe/HTC. Por otro lado, este catalizador también muestra buena actividad en la HER en comparación con los otros materiales (Figura 1 (b)). Este resultado muestra el interés de utilizar un protocolo de síntesis sencillo con el cual es posible obtener catalizadores prometedores para las reacciones de OER y HER incorporando el metal durante el tratamiento hidrotermal.

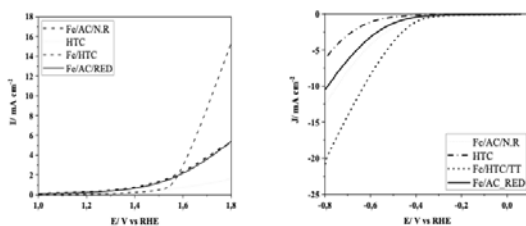


Figura 1. (a) Curvas de polarización de la OER para catalizadores basados en hierro (Fe) y (b) Curvas de polarización de la HER para catalizadores basados en hierro (Fe). 0.1M KOH. $v = 5$ mV/s.

Agradecimientos

Este trabajo fue financiado por el MICINN, FEDER (RTI2018-095291-B-I00). MPR Agradece su beca predoctoral a la Generalitat Valenciana (GRISOLIAP/2021/033).

025- Perovskitas dopadas $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{NiO}_3$, $\text{A}=\text{Ce}/\text{Mg}$ como precursores catalíticos para la obtención de H_2 por descomposición de NH_3 .

Pinzón García M., Romero Izquierdo A., De Lucas Consuegra A., De La Osa Puebla A.R., Sánchez Paredes P.

Universidad de Castilla La Mancha, Ciudad Real.

e-mail: marina.pgarcia@uclm.es.

El Hidrógeno (H_2) producido a partir de fuentes renovables supone una potente alternativa a los combustibles fósiles para alcanzar la urgente descarbonización del sector energético. No obstante, la electrólisis del agua utilizando energía renovable para la producción de H_2 presenta altos costes ($7 \text{ €} \cdot \text{kg}^{-1} \text{H}_2$) y pérdidas de energía. A esto se unen los problemas relacionados con el almacenamiento del H_2 debido a su baja densidad volumétrica ($8,96 \text{ GJ} \cdot \text{m}^{-3}$). En este escenario, resulta de gran interés la utilización de moléculas químicas que contienen H_2 en su estructura ("carriers de H_2 ") y que se puedan transformar en H_2 mediante técnicas de conversión adecuadas. Entre ellas, destaca el amoníaco (NH_3), debido a su alto contenido en H_2 ($120 \text{ kg H}_2 \cdot \text{m}^{-3}$), fácil almacenamiento y transporte, es una molécula libre de emisiones CO_2 , se puede descomponer en condiciones moderadas ($<500 \text{ °C}$ y 1 bar) con el empleo de un catalizador adecuado para producir únicamente H_2 y N_2 . Así, con el objetivo de encontrar un catalizador eficiente y económico, en este trabajo se han estudiado por primera vez perovskitas de Ni dopadas con diferentes porcentajes de Ce y Mg ($\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{NiO}_3$, $\text{A}=\text{Ce}$ y Mg , $x=0, 0.1, 0.9$ y 1 relación molar) como precursores catalíticos para la obtención de H_2 a partir de NH_3 . Estos materiales se prepararon por el método de autocombustión, mezclando los nitratos de Ni, La, Ce y/o Mg con ácido cítrico [relación molar 1:1] y 50 mL de agua. La mezcla se agitó a 80 °C durante 2 h hasta evaporar la disolución y formar un gel. A continuación, la temperatura aumentó hasta los 200 °C dando lugar a la autocombustión (300 °C). El polvo obtenido se trituró, calcinó a 650 °C (4 h , $2 \text{ °C} \cdot \text{min}^{-1}$) en aire y, el producto obtenido, se sometió a un proceso de reducción en $50\% \text{v/v H}_2\text{-Ar}$ a 550 °C (1 h , $10 \text{ °C} \cdot \text{min}^{-1}$). Los resultados derivados de la reacción de descomposición de NH_3 junto con la caracterización físico-química de las perovskitas, permitieron observar que la adición de Ce y Mg aumentaba el área superficial específica y las propiedades básicas con respecto al material sin dopar (LaNiO_3). Además, se observó por DRX (de las muestras calcinadas) una pérdida de la estructura de la perovskita cuando la cantidad de dopante fue mayor o igual a 0,9. Mediante reducción a temperatura programa de H_2 , se observó que el Ce facilita la reducción de la especies de Ni, y el Mg aumenta la interacción metal-soporte. Los análisis de DRX de las muestras reducidas mostraron que los materiales estaban compuestos por Ni^0 , La_2O_3 y CeO_2 para el caso de los materiales dopados con cerio, y MgO , para los materiales dopados con magnesio. En concreto, las perovskitas dopadas con $x=0,1$ generaron materiales con mayor área específica, menor tamaño de partículas metálicas de níquel y, una adecuada cantidad de sitios básicos totales (Tabla 1) con respecto al material sin dopar. Así se consiguió maximizar la actividad catalítica (Figura 1A y 1B) obteniéndose una conversión de NH_3 del 96% y 98% ($T=400 \text{ °C}$) para $\text{La}_{0,1}\text{Ce}_{0,9}\text{NiO}_3$ y $\text{La}_{0,1}\text{Mg}_{0,9}\text{NiO}_3$, respectivamente. En conclusión, este trabajo permitió generar una nueva visión en el diseño de catalizadores económicos y eficientes de Ni para lograr una alta conversión de amoníaco a temperaturas moderadas. De hecho, el material dopado con Mg ($\text{La}_{0,1}\text{Mg}_{0,9}\text{NiO}_3$) mostró un de TOF ($2,0 \text{ h}^{-1}$) mayor incluso que el material dopado con Ce ($1,5 \text{ h}^{-1}$) a menores temperaturas (350 °C) debido a que presentó mayor interacción metal-soporte, mayor basicidad y menor tamaño de partícula. Además, este catalizador demostró ser estable durante más de 40 h de reacción.

Tabla 1: Superficie específica, diámetro de partícula y sitios básicos totales de los materiales.

	LaNiO_3	$\text{La}_{0,1}\text{Ce}_{0,9}\text{NiO}_3$	$\text{La}_{0,1}\text{Mg}_{0,9}\text{NiO}_3$
SBET ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	11	29	25
dNi (nm)a	5,5	4,6	4,1
Sitios básicos ($\text{limO}(\text{CO}_2 \cdot \text{g}^{-1})$)b	18	21	65

^aCalculado a partir de DRX reducido.

^bCalculado a partir del perfil de desorción de CO_2 .

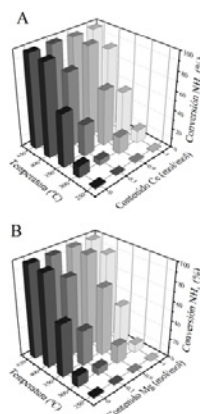


Figura 1-Actividad catalítica ($5 \text{ v/v} \% \text{NH}_3\text{-Ar}$, $\text{GHSV}=75.000 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$).

Agradecimientos: Proyecto financiado por la Junta de Comunidades de Castilla-La Mancha (JCCM) y la Unión Europea a través de los Fondos Feder (SBPLY/180501/000281). M. Pinzón agradece a la Universidad de Castilla-La Mancha por el contrato predoctoral del Plan Propio I+D+i.

026- Deposición Controlada De Pt En Sistemas G-C₃N₄-TiO₂: Influencia En La Fotoproducción De H₂ Con Glicerol Y Trietanolamina Y Estudio Del Mecanismo De Reacción.

Herrera Beurnio M.C., López Tenllado F.J., Hidalgo Carrillo J., Martín Gómez J., Escamilla Mejía J.C., Urbano F.J., Marinas A.

Universidad de Córdoba. Departamento de Química Orgánica, Córdoba, España

b52hebem@uco.es

La producción de H₂ por fotocátalisis se ha realizado exitosamente con TiO₂, ZnO, Fe₂O₃, CuO o g-C₃N₄ como semiconductores. Destaca el TiO₂, debido a su estabilidad química, bajo coste y toxicidad, y eficiencia fotocatalítica. No obstante, tiene dos inconvenientes (alto valor de bandgap y rápida recombinación del par electrón-hueco) que limitan su efectividad. Para evitar ambos problemas se ha estudiado la formación de heterouniones entre el TiO₂ y g-C₃N₄, junto a la adición de Pt que actúe como co-catalizador. Sin embargo, el método de incorporación del Pt, la influencia de su posición y su actividad en distintos agentes de sacrificio no han sido estudiados con detalle. Por ello, el objetivo de este trabajo es preparar sistemas g-C₃N₄-TiO₂ (composites y mezclas físicas) sobre los que introducir Pt mediante fotodeposición empleando radiación UV y visible, y ver la influencia de la radiación en la posición del metal y eficacia en la producción de H₂ con agentes de sacrificio con gran actividad para ambos semiconductores (glicerol, Gly, para el TiO₂ y trietanolamina, TEA, para el g-C₃N₄) y con ello determinar el posible mecanismo de acción de la heterounión. La preparación del composite (denominado TiCN) se llevó a cabo a partir de melamina disuelta en agua destilada, y mezclada con TiO₂ Degussa-Évonik P25 en ratio 2:1 y calcinando a 550 °C durante 1 h en un crisol semicerrado. Su actividad se comparó con g-C₃N₄ (llamado CN) sintetizado a partir de melamina en las mismas condiciones de calcinación, y con la de una mezcla física en relación 1:1 (p/p) de TiO₂ y g-C₃N₄ (denominado Ti+CN). En todas las muestras un 0,5-1% de Pt fue fotodepositado bajo radiación UV [Pt_{UV}/muestra] y visible [Pt_{vis}/muestra] empleando 10% (v/v) de metanol y H₂PtCl₆ como precursor. La actividad fotocatalítica fue testada en un equipo Penn PhD Photoreactor M2, usando luz visible (λ = 450 nm) y viales cilíndricos Pyrex de 20 mL, 1 g/L de catalizador en disoluciones 10% v/v de TEA y Gly, bajo un flujo de Ar de 4 mL/min. La composición gaseosa fue analizada en línea mediante GC-TCD. Los sólidos se caracterizaron por Espectroscopía UV-Vis por Reflectancia Difusa, Resonancia Electrónica Paramagnética (EPR) y Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).

Las imágenes de TEM muestran que el composite presenta partículas de TiO₂ y g-C₃N₄ aislados o de ambos semiconductores aglomerados, produciéndose la incorporación del platino preferentemente en estos últimos. Además, el empleo de luz UV o visible en la fotodeposición conduce a la incorporación preferencial del platino en los aglomerados sobre TiO₂ o g-C₃N₄, respectivamente. Para arrojar luz acerca del mecanismo de reacción, se probaron los catalizadores en reacciones a 450 nm empleando 10% v/v de TEA o Gly durante 6h (Tabla 1). En ambos casos, los sólidos de platino fotodepositado sobre el composite presentaron mayor actividad que sobre mezclas físicas. Centrándonos en los sistemas Pt/TiCN, al emplear TEA se obtienen valores de producción de hidrógeno similares para Pt_{UV}/TiCN y Pt_{vis}/TiCN. En cambio, el primero de los sistemas es 5 veces más activo al usar Gly como agente de sacrificio. Esto sugiere la adsorción selectiva del glicerol sobre la fase TiO₂ mientras que la TEA se adsorbería tanto sobre TiO₂ como g-C₃N₄.

Tabla 1- Producción fotocatalítica de H₂. Fotoproducción de H₂ con irradiación a 450 nm empleando trietanolamina (TEA) y glicerol (Gly) como agentes de sacrificio.

Catalizador	Velocidad puntual H ₂ máxima en TEA (μmol/g _{cat} ·h)	Producción de H ₂ acumulada 6h en TEA (μmol/g _{cat})	Velocidad puntual H ₂ máxima en Gly (μmol/g _{cat} ·h)	Producción de H ₂ acumulada 6h en Gly (μmol/g _{cat})
TiCN	48	197	37	22
Ti+CN	34	84	55	193
Pt _{UV} /TiCN	7483	30567	4852	23334
Pt _{UV} /(Ti+CN)	2027	7501	814	2239
Pt _{vis} /TiCN	6183	31997	417	4494
Pt _{vis} /(Ti+CN)	1913	9850	445	2358

Agradecimientos: Al MICIIN (PID2019-104953RB-I00), Junta de Andalucía (UCO-FEDER Proyecto CATOLIVAL Ref. 1264113-R y P18-RT-4822) y Fondos FEDER.

CATÁLISIS Y ENERGÍA

027- Hidrogenación de 1-Metilnaftaleno como posible LOHC.

Rapado Gallego P., Díaz Fernández E., Ordóñez García S.

Universidad de Oviedo, Oviedo, España

e-mail: sordonez@uniovi.es

El impulso de la economía del hidrógeno depende de cómo superar varios problemas de almacenamiento y transporte causados por la baja densidad volumétrica del H_2 . Aunque se han propuesto varios enfoques (compresión, activación química, etc.) el uso de portadores de hidrógeno orgánicos líquidos (LOHC) se está convirtiendo en una alternativa muy prometedora. Recientemente se ha demostrado que esta tecnología es más ventajosa e inherentemente más segura que las estrategias basadas en la compresión de hidrógeno. Idealmente, los LOHC son un par de moléculas orgánicas de alto punto de ebullición, generalmente líquidas, que pueden hidrogenarse y deshidrogenarse catalíticamente en presencia de un catalizador apropiado. Entre los numerosos sistemas LOHC que se encuentran en la literatura, los compuestos homocíclicos ofrecen la ventaja de un bajo costo y una alta compatibilidad con las infraestructuras existentes. Sin embargo, en algunos casos se encuentra el inconveniente de que uno de los compuestos del par es sólido a la temperatura de trabajo. Se presenta en esta comunicación el potencial del par 1-metilnaftaleno / 1-metildecahidronaftaleno, el cual presenta un contenido de H_2 del 6.57 % y una entalpía de reacción de 65.8 kJ/mol H_2 . Además, presenta la ventaja de que la viscosidad, 2.9 mPa·s, se encuentra en el mismo intervalo a los valores habituales del diésel (1.48 – 3.58 mPa·s), lo que facilita el manejo del mismo. Se llevaron a cabo experimentos de hidrogenación a partir de 1-metilnaftaleno, en un reactor autoclave discontinuo agitado (50 mL) a 300°C y presión entre 2 y 5 MPa. Normalmente, se introdujeron 20 mL de 1-metilnaftaleno en el reactor, con 1,5 g de catalizador y se sometió a presión y temperatura en atmósfera de nitrógeno. Una vez alcanzadas las condiciones deseadas, se introdujo la atmósfera reductora en H_2 . Como catalizadores, se ensayaron 5% Pt/C (Sigma-Aldrich, SA, $d_p = 2.3$ nm), 5% Pt/C (Duduco, D, $d_p = 15.5$ nm) y 5% Pt/ Al_2O_3 (Engelhard, $d_p = 2.5$ nm). El análisis de los productos de reacción ha sido llevado a cabo en un cromatógrafo de gases Shimadzu GC-2010 equipado con FID, mientras que la identificación de los productos se realizó por GC-MS. En las condiciones de operación, la hidrogenación de 1-metilnaftaleno a P= 5 MPa consigue una conversión de 4.5 % para Pt/ Al_2O_3 , mientras que en el caso de Pt/C alcanza el 8.5-9.3 %, independientemente del diámetro de cristallita de Pt. La influencia de la presión es patente, pues una reducción a 2 MPa en el caso del catalizador de Pt/C sólo consigue reaccionar el 2 % del reactivo. En cuanto a la distribución de los productos, se alcanza en todos los casos una mezcla de 1-metiltetralina y 5-metiltetralina, según el siguiente esquema de reacción. Asimismo, también se obtienen productos de craqueo, tal y como se observa en la Fig. 1, si bien estos son más significativos sobre el catalizador Pt/ Al_2O_3 , siendo esto atribuido al efecto promotor de la acidez de Bronsted en dicha reacción.

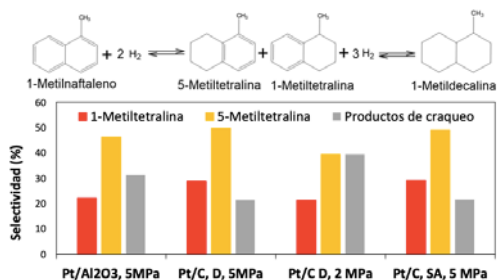


Figura 1-Selectividad a los productos en la hidrogenación de 1-metilnaftaleno.

En vista de estos resultados, la hidrogenación y posterior deshidrogenación del 1-metilnaftaleno se presente como una opción a priori muy interesante, dadas sus propiedades, para ser implementado como LOHC, si bien se debe incidir en mejorar tanto la conversión como la selectividad.

Agradecimientos: Ayuda PID2020-112587RB-I00 financiado/a por MCIN/AEI/ 10.13039/501100011033 y por "FEDER Una manera de hacer Europa", Unión Europea".

CINÉTICA, SIMULACIÓN Y OPTIMIZACIÓN

028- Producción De Biocombustibles Mediante Licuefacción Hidrotermal Asistida Catalítica A Partir De Residuos Biomásicos.

Essounani Mérida S.¹, Moreira Mendoza C.A.², Molina Ramírez S.¹, Cortés Reyes M.¹, Herrera Delgado C.¹, Larrubia Vargas M.Á.¹, Alemany Arrebola L.J.¹

1. Universidad de Málaga, Málaga, España 2. Universidad Técnica de Manabí, Manabí, Ecuador

sofiaess@uma.es, lujio@uma.es

El desarrollo de combustibles procedentes de residuos de escaso valor añadido mediante la licuefacción hidrotermal directa (HTL-D) se presenta como un proceso eficiente para la conversión de la biomasa mediante la descomposición de la materia prima en condiciones de altas presiones y temperaturas en presencia de agua. El proceso HTL mejora la conversión termoquímica de la biomasa húmeda produciendo un biocrudo de alto contenido energético y disminuyendo el rendimiento a otras fracciones, tales como fase gas, fase acuosa y productos sólidos, evitando además el consumo de energía derivado de la fase de secado de la biomasa. La licuefacción hidrotermal asistida catalítica (HTL-CA) es una tecnología novedosa para la producción sostenible y económicamente competitiva de biocombustibles a partir de una amplia gama de biomasa empleadas como materia prima. Ofrece la posibilidad de convertir prácticamente cualquier tipo de material biogénico, tanto húmedo como seco, en combustibles líquidos, incluyendo la mejora catalítica de los biocrudos intermedios para convertirlos en combustibles finales y la valorización de las corrientes residuales del proceso. Las reacciones acopladas en tándem (reacciones de mejora catalítica del H₂ y del HTL) para la valorización de los oxigenados derivados del biocrudo a combustible tienen un gran valor práctico asociado a la producción sostenible de combustibles y productos químicos. Esto abre nuevas oportunidades para la mejora eficiente de los oxigenados derivados del biocombustible hacia la categoría de combustibles renovables.

Los ensayos de HTL-D y HTL-CA se llevaron a cabo en un reactor a presión de agitación Parr 4842 de 600 cm³ de acero inoxidable que opera en condiciones subcríticas, alimentado con una razón másica biomasa:agua de 1:2 y 1:5, para microalgas *Scenedesmus Al.* parcialmente desgrasadas y cáscara de arroz, respectivamente. La temperatura se fijó en 280 °C para un tiempo de reacción de una hora y con una presión autógena de hasta 7 MPa. Para el proceso HTL-CA se añadió biomasa y agua junto con un alcohol de cadena corta (glicerina, 3 % en peso de biomasa) como dador de hidrógeno y Ni-Pt/Al₂O₃ como catalizador para inducir el reformado en fase acuosa (APR) del glicerol in situ.

El rendimiento del HTL-D a biocrudo, en las condiciones mencionadas para la biomasa de cáscara de arroz y de microalgas *Scenedesmus Al.*, fue del 8,6 y del 89,0 %, respectivamente. Estos valores de rendimiento aumentan hasta 24,9 y 92,2 %, al emplear el proceso de HTL-CA, indicando una mejora significativa por la presencia del catalizador. El rendimiento a biocrudo (fracción pesada) está directamente relacionado con el contenido de lípidos o proteínas y en una menor proporción con las reacciones paralelas derivadas del uso del catalizador Ni-Pt/Al₂O₃. Cabe destacar la reducción de la relación O/C y el aumento de la relación H/C, en paralelo con una mejora de los valores del poder calorífico (HHV-High Heating Value), para los biocrudos producidos mediante el HTL-CA como se puede observar en la Tabla 1. Esto sugiere que esta nueva estrategia permite generar un biocrudo menos oxigenado y saturado en una sola etapa con propiedades muy cercanas a las de un combustible convencional.

Tabla 1. Valores del poder calorífico obtenidos por calorimetría para las distintas muestras analizadas.

	Microalgas HTL-D	Microalgas HTL-CA	Cáscara de arroz HTL-D	Cáscara de arroz HTL-CA
HHV (MJ/kg)	31,35	44,91	19,96	31,18

Los resultados obtenidos experimentalmente se han validado simulando el proceso HTL en Aspen Plus y se han calculado los requerimientos de hidrógeno para la mejora del biocrudo obtenido mediante HTL-D, así como la cantidad de hidrógeno producido por la glicerina para las reacciones involucradas en el HTL-CA. Mediante el proceso HTL-CA se evita el suministro de hidrógeno externo y se produce un hidrocarburo combustible con un menor contenido en oxígeno.

Agradecimientos: Los autores agradecen el apoyo financiero del Proyecto P20-00234-R Plan Andaluz de Investigación, Desarrollo e Innovación (PAIDI 2020).

029- Simulación Y Escalado De Un Reactor Catalítico Multifuncional Para La Obtención De Mesitileno A Partir De Acetona.

García Díaz R., Marín González P., Ordóñez García S.

Universidad de Oviedo, Oviedo, España

e-mail del autor principal: garciadadrian@uniovi.es

El mesitileno es un producto químico de gran importancia en química fina, al ser el punto de partida para la fabricación de distintos tintes, intermedios farmacéuticos, pesticidas o monómeros. Actualmente esta molécula se obtiene por rutas petroquímicas a partir de distintas fracciones petrolíferas, cuya disponibilidad se considera que disminuirá en los próximos años. Por otra parte, la acetona es un compuesto que ha recibido gran atención como punto de partida en síntesis química, dado que puede obtenerse por métodos biológicos (rutas fermentativas tales como el proceso acetona-butanol-etanol, ABE) y que también es un subproducto en la fabricación de fenol siguiendo la ruta del cumeno (la más empleada actualmente para este fin).

En trabajos previos de nuestro grupo de investigación se ha demostrado que es posible obtener con altas selectividades mesitileno a partir de acetona combinando catalizadores con funcionalidades básicas (catalizan reacciones de condensación de moléculas de acetona) y ácidas (promueven reacciones de deshidratación y aromatización). Aunque este concepto ha sido demostrado a escala de laboratorio, se precisa un análisis más detallado sobre las posibles configuraciones de trabajo, tales como utilizar un único lecho fijo con mezcla de catalizadores o utilizar lechos sucesivos, así como aspectos operacionales que pueden dificultar el escalado de este proceso (desactivación, formación de puntos calientes, etc.).

Con el fin de conseguir este objetivo, se ha estudiado inicialmente a escala de laboratorio la cinética de las reacciones implicadas sobre los dos catalizadores (TiO_2 como catalizador básico y MCM-41 como catalizador ácido) de manera individual, alimentando tanto acetona como distintos intermedios de reacción. Esto permite por un lado desarrollar expresiones cinéticas que serán utilizadas para las siguientes etapas de diseño, así como evaluar qué condiciones de operación (temperaturas, concentración de reactivos) permiten minimizar la desactivación de los catalizadores.

Con estos datos, se ha procedido a desarrollar un modelo matemático para un reactor de lecho fijo multi-tubular. Se han planteado las ecuaciones diferenciales correspondientes a los balances de materia, energía y cantidad de movimiento en un sistema pseudo-homogéneo con flujo no ideal. Para ello se han empleado distintas correlaciones sugeridas en la literatura para evaluar parámetros como la porosidad de lecho, la permeabilidad, la dispersión y la transferencia de materia y de transmisión de calor entre el catalizador y el gas. Esto se ha realizado bien a partir de los datos obtenidos a escala de laboratorio, o bien a partir de datos recogidos en la literatura para reacciones similares. El sistema de ecuaciones diferenciales (considerando los parámetros antes citados, la cinética, así como procedimientos de evaluación de la resistencia intra-partícula tipo módulo de Thiele) se ha resuelto numéricamente usando el método de los elementos finitos implementado en el programa COMSOL Multiphysics.

La realización de estas simulaciones ha permitido establecer las configuraciones más eficaces tanto para maximizar el rendimiento a mesitileno, como para minimizar la formación de puntos calientes, uno de los grandes problemas operacionales en estas reacciones, que pueden llevar tanto a la desactivación del catalizador como a grandes errores en las predicciones de los modelos planteados.

Con la configuración elegida, se ha procedido al escalado del sistema de reacción para diseñar unidades a escala piloto para llevar a cabo la reacción y equipamientos a escala industrial. Por medio de ensayos de sensibilidad de las distintas condiciones de operación se ha podido determinar las condiciones óptimas y ajustar las y propiedades que deberían tener los catalizadores utilizados para cada una de las etapas de reacción.

Agradecimientos – Trabajo financiado por el Ministerio de Ciencia e Innovación (PDC-2021-120835-C21- BIOMODCAT-PoC)

FOTOCATÁLISIS, ELECTROCATÁLISIS Y BIOCÁTÁLISIS

030- Influencia del pH de Síntesis de nanopartículas CuPt/C en su actividad electrocatalítica para la conversión de CO₂.

Gutiérrez Roa M., Pérez Rodríguez S., Sebastián Del Rio D., Lázaro Elorri M.J.

Instituto de Carboquímica, Zaragoza, España

mgutierrez@icb.csic.es

Dentro del contexto de emergencia climática actual, las tecnologías de captura y conversión de dióxido de carbono (CO₂) se presentan como alternativas prometedoras para la utilización de corrientes concentradas de CO₂ con el fin de producir diversos productos con aplicaciones industriales, como los hidrocarburos y alcoholes. Mediante la reducción electroquímica, el CO₂ es reducido en la superficie de un catalizador consumiendo energía eléctrica en el proceso. Sin embargo, la alta estabilidad de la molécula implica un alto sobrepotencial para el inicio de la reacción, así como un notable consumo energético para la producción de cantidades razonables de productos. Sumado a esto, el complejo mecanismo de la electro-reducción de CO₂, con diferentes rutas y múltiples etapas de transferencia de electrones, dificulta la selectividad hacia los productos deseados compitiendo además con la producción de hidrógeno como subproducto. Entre los diferentes catalizadores heterogéneos para la reacción de electro-reducción de CO₂ (eCO₂RR), el cobre se presenta como el metal óptimo para regular la selectividad hacia la producción de hidrocarburos y alcoholes. Además, metales como el platino reducen el potencial de reacción y fomentan la adsorción de hidrógeno, facilitando la activación/conversión de CO₂. Por ello, los catalizadores bimetalicos de cobre y platino se postulan como catalizadores prometedores para la eCO₂RR.

Este trabajo estudia la influencia del pH de síntesis de catalizadores bimetalicos CuPt soportados sobre negro de carbono comercial (Vulcan XC-72R) en la actividad/selectividad hacia la eCO₂RR. Los catalizadores se sintetizaron en un proceso de dos etapas, utilizando en todos ellos un 15% en peso de cobre y un ratio atómico Cu:Pt de 95:5. En primer lugar, se prepararon diferentes materiales Cu/C en un medio acuoso tamponado variando el pH de 2 a 6. Como precursor metálico se usó sulfato de cobre (CuSO₄), mientras que el borohidruro de sodio (NaBH₄) se usó como agente reductor. Durante la segunda etapa, se añadió ácido cloroplátnico (H₂PtCl₆) para formar las partículas CuPt/C mediante desplazamiento galvánico del Cu por Pt⁴⁺. La composición y estructura de los catalizadores, así como el tamaño y la dispersión de las nanopartículas bimetalicas depositadas, fueron analizadas mediante diversas técnicas. Además, se evaluó el comportamiento electroquímico de los catalizadores durante la eCO₂RR en una celda electroquímica de tres electrodos usando KHCO₃ 0,1M saturado de CO₂ como electrolito.

Los resultados de plasma de acoplamiento inductivo (ICP) mostraron cargas metálicas en torno a un 15% en todos los catalizadores y ratios atómicos con valores cercanos a los nominales (95:5). Las imágenes de microscopía electrónica de transmisión/barrido de transmisión (TEM/STEM) evidenciaron una distribución homogénea de las partículas metálicas sobre los soportes, con un tamaño de partícula medio en torno a los 2 nm. Además, los análisis de rayos X de energía dispersiva (EDX) mostraron la coexistencia de Cu y Pt en estas partículas.

La actividad electroquímica de los catalizadores se analizó mediante voltametría cíclica. En presencia de CO₂, todos los catalizadores presentaron corrientes catódicas faradaicas a potenciales más negativos de -1,2 V vs. Ag/AgCl/KCl (sat), inferiores a la del electrolito base desairado con nitrógeno. Estos resultados podrían indicar la inhibición parcial de la reacción de evolución de hidrógeno por la adsorción de especies derivadas de la reducción de CO₂ en la superficie de los catalizadores. Además, se realizaron estudios de oxidación de las especies adsorbidas en la superficie de los catalizadores durante la reducción de CO₂ a 1,2 V vs. Ag/AgCl/KCl (sat). Comparando estas cargas de oxidación con las realizadas en presencia de CO, se pudo concluir que la eCO₂RR en los catalizadores estudiados se produce preferencialmente por la ruta de formación de CO, siendo esta vía más favorable en los catalizadores sintetizados a pH de 2 y 3.

Agradecimientos

Los autores desean agradecer al Ministerio de Ciencia e Innovación y a la Agencia Estatal de Investigación (MCIN/AEI/10.13039/501100011033) la financiación recibida con el proyecto de referencia PID2020-115848RB-C21 y al Gobierno de Aragón por la financiación al grupo T06-20R. S. PérezRodríguez agradece también al MCIN/AEI por la concesión de su contrato Juan de la Cierva-Incorporación (JJC2019-041874-I).

031 - Degradación De BPA Con Biocatalizadores Lacasa@NH₂-MIL-53 Al: De Batch A Flujo Continuo.

Molina Esquinas M.A.¹, Blanco Martín R.M.¹, Sánchez Sánchez M.¹, Meneses Jacome A.²

1. Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, Madrid, España 2. Centro de Investigación en Bioeconomía Circular-BiO, Universidad Autónoma de Bucaramanga UNAB, Bucaramanga, Colombia

asunción.molina@csic.es

El bisfenol A (BPA) es un compuesto altamente tóxico con actividad como disruptor endocrino que ha sido utilizado masivamente en la producción de botellas de plástico y como recubrimiento en envases alimentarios, por lo que debe ser eliminado de las aguas residuales. La eliminación en continuo de trazas de BPA del agua [escala ng^l⁻¹] es actualmente un reto por las bajas constantes de degradación a esos niveles. La enzima lacasa es uno de los biocatalizadores más eficientes para la eliminación de BPA. La inmovilización de la lacasa sobre soportes sólidos es esencial para su aplicación, ya que permite su estabilización y la fácil recuperación del medio líquido para su posterior reutilización. El empleo de MOFs (Metal Organic Frameworks) como soportes de enzimas se ha incrementado notablemente en los últimos años, debido a que presentan una amplia versatilidad tanto en composición, como en estructura y métodos de preparación. Siendo este último punto fundamental para el desarrollo de estrategias de síntesis en condiciones medias, compatibles con la actividad de la enzima, que permiten la preparación de biocatalizadores sólidos en un solo paso [one-step/one-pot]. En un trabajo previo, preparamos un biocatalizador Lacasa@NH₂-MIL-53(Al) que mostró alta carga enzimática, bajo lixiviado y una alta eficiencia para la eliminación de BPA de disoluciones acuosas en reactores tipo Batch [más del 98 % en solo 3 minutos]. Además, el biocatalizador mantuvo su actividad durante cinco ciclos de reacción. En este trabajo, estudiamos diferentes aspectos de la reacción que permiten trasladar los experimentos a un reactor de flujo continuo. Se realizaron reacciones en flujo continuo para disoluciones acuosas de BPA de concentración 25 y 100 ppm, con dos biocatalizadores de lacasa inmovilizada Lacasa@NH₂-MIL-53(Al) preparados en un solo paso con cargas enzimáticas de 50 y 100 mg de enzima por g de catalizador. Cuando la concentración inicial de BPA fue 25 ppm [ver Figura 1 (A)], ambos biocatalizadores eliminaron el 100 % del BPA durante los primeros 40 minutos y conservaron una alta actividad después de 3 horas de operación, eliminando más del 90 % del BPA inicial. Al multiplicar por cuatro la concentración inicial de BPA [ver Figura 1 (B)], el biocatalizador 100 mg/g - Lacasa@NH₂-MIL-53(Al) mantuvo una eliminación superior al 80% durante 90 minutos. Todos los experimentos realizados en el reactor de flujo continuo se llevaron a cabo con una cantidad de catalizador significativamente menor que la empleada en los experimentos en reactores tipo Batch.

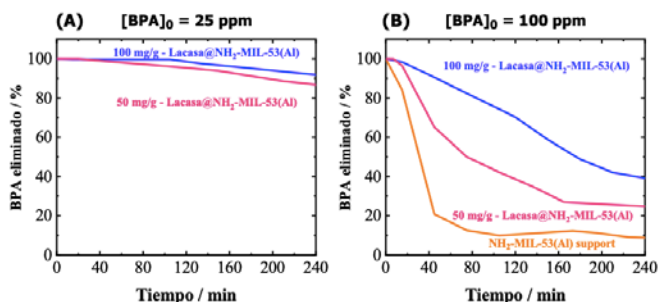


Figure 2. Cinética de eliminación de BPA [en porcentaje] de disoluciones acuosas de concentración (A) 25 ppm y (B) 100 ppm por el biocatalizador preparado con diferentes cargas de lacasa [50 (en rosa) y 100 mg (en azul) de enzima por g de biocatalizador] y el soporte (en naranja) en un reactor de flujo continuo [D = 1 cm; Q_v = 0.2 - 0.5 mL/min; W = 0.13 - 0.2 g cat, ΔP ≈ 1 - 2 inch H₂O].

Este trabajo ha sido financiado por el CSIC [2019AEP076, COOPB20377 and COOPA20271]. M.A.M. agradece al MINECO su contrato predoctoral [BES-2017-082077]. Los autores agradecen a la red CYTED-LIDA.

032- Composites Bifuncionales A Partir De Polidopamina Y Metales No Preciosos Como Electrocatalizadores Para El Electrodo De Oxígeno De Una Pila Regenerativa En Una Unidad.

Cebollada Borao J.¹, Lázaro Elorri M.J.², Sebastián Del Río D.², Martínez Huerta M.V.¹

1. Instituto de Catálisis y Petroleoquímica CP-CSIC, Madrid, España 2. Instituto de Carboquímica CB-CSIC, Zaragoza, España

mmartinez@icp.csic.es

El avance hacia una movilidad más sostenible ha implicado un gran esfuerzo en la búsqueda de nuevos dispositivos que puedan competir frente a los combustibles fósiles, causantes en gran medida del aumento del dióxido de carbono en la atmósfera y sus consecuencias en el cambio climático. Los dispositivos electroquímicos relacionados con la transformación del hidrógeno renovable suponen un reto muy importante en este desarrollo, considerado como una solución sostenible clave para lograr la neutralidad climática en 2050.

El objetivo de este trabajo es el desarrollo de una nueva familia de composites sin metales nobles como electrocatalizadores bifuncionales que muestren actividad en las dos reacciones que involucran al electrodo de oxígeno de una pila de combustible regenerativa en una unidad (URFC), como son la reacción de reducción de oxígeno (ORR) y la reacción de evolución de oxígeno (OER). Una URFC permite generar energía eléctrica a partir de hidrógeno almacenado en modo de pila de combustible, y la obtención de hidrógeno a partir de energía eléctrica cuando se usa en modo electrolizador de agua.

Se han sintetizado electrocatalizadores basados en cobre y cobalto formando composites bimetalicos con Co sobre una matriz de carbón dopado con nitrógeno, mediante tratamiento hidrotérmal seguido de pirólisis, a lo se que les ha realizado una caracterización exhaustiva de todos los materiales, tanto físico-química (XRD, TEM, ICP-OES, EA, XPS), como electroquímica para las reacciones de OER y ORR, analizados en una celda de tres electrodos en medio básico con un electrodo rotatorio de disco anillo (RRDE).

Los resultados han mostrado ser altamente interesantes, debido a que se han obtenido electrocatalizadores activos tanto en la reacción de evolución de oxígeno como en la reducción de oxígeno utilizando, principalmente, un metal no crítico, abundante y económico como es el cobre.

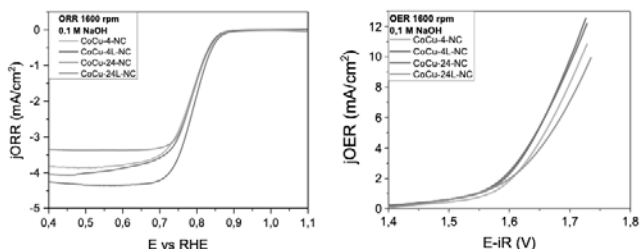


Figura 1 y 2 -A la izquierda, curva de polarización para la Reacción de Reducción de Oxígeno y, a la derecha, curva de polarización para la Reacción de Evolución de Oxígeno para CoCu-4-NC, CoCu-4L-NC, CoCu-24-NC y CoCu-24L-NC.

Agradecimientos

Los autores quieren agradecer las ayudas PID2020-115848RB-C21 y PID2020-115848RB-C22 financiadas por MCIN/AEI/10.13039/501100011033. Además J. Cebollada quiere agradecer la ayuda PRE2018-084842 financiada por MCIN/AEI/10.13039/501100011033.

033- Fotocatalizadores para el Foto-Reformado de celulosa en la producción de H₂.

Belda Marco S., Bouchabou - M., Lillo Ródenas M.Á., Román Martínez M.D.C.

Universidad de Alicante, Alicante, España

e-mail: sergio.belda@ua.es

El modelo energético actual conlleva importantes emisiones de CO₂, cuyo exceso en la atmósfera tiene múltiples efectos negativos. Para reducir dichas emisiones es necesario sustituir los combustibles fósiles por otros menos contaminantes, entre los que destaca el H₂ verde, es decir, generado empleando fuentes de energía renovables.

Este estudio se centra en el foto-reformado de celulosa (componente de la biomasa lignocelulósica) en medio acuoso con el objetivo de obtener hidrógeno y carbohidratos de interés en la industria química. Para ello, se han preparado catalizadores TiO₂-Cu [1 % en peso de Cu] mediante diferentes métodos de síntesis con el fin de obtener cobre en diferentes estados de oxidación y estudiar su influencia en la actividad fotocatalítica. El objetivo es conseguir una alta producción de hidrógeno, con una elevada relación H₂/CO₂, y obtener productos de valor añadido en la disolución acuosa.

Se han preparado fotocatalizadores utilizando titania comercial P25 (Degussa) y Cu(NO₃)₂·3H₂O según los siguientes procedimientos: (i) impregnación con disolución acuosa de nitrato de cobre (P25-Cu-i), (ii) calcinación a 500 °C de la muestra impregnada (P25-Cu-ic), (iii) reducción en flujo de H₂ a 500 °C de la muestra impregnada (P25-Cu-ih), (iv) calcinación y reducción con hidrógeno (ambos tratamientos a 500 °C) de la muestra impregnada (P25-Cu-ich), (v) impregnación y reducción con NaBH₄ (P25-Cu-ib) y (vi) formación de complejos de oxalato y tratamiento solvotermal a 140 °C (P25-Cu-o). Así mismo se han preparado fotocatalizadores utilizando TiO₂ sintetizado hidrotermalmente (180 °C, 12h) empleando tetraisopropóxido de Ti (TTIP). También se ha preparado una muestra TiO₂-C, añadiendo sacarosa al medio de síntesis. En ambos casos las muestras se calcinan a 350°C durante 2h. En este caso, el cobre se incorpora por impregnación (muestras TiO₂-Cu-i y TiO₂-C-Cu-i. Los catalizadores se han caracterizado mediante ICP-OES, UV-Vis, DRX, XPS y TEM. Los ensayos de actividad catalítica (5 h) se han realizado utilizando 1 g de celulosa, 20 mg de fotocatalizador y 500 mL de agua destilada y empleando una lámpara de mercurio de 150 W (365 nm). El gas generado se analiza continuamente por espectrometría de masas (Omnistar GSD 301 01, Balzers) y en la disolución se mide el carbono orgánico total (TOC-V_{CHS/CSN} Total Organic Carbon Analyzer Shimadzu).

Un análisis cuidadoso de los espectros XPS de Cu 2p_{3/2} y Auger obtenidos para las diferentes muestras de P25-Cu permite proponer que éstas contienen Cu en los siguientes estados de oxidación: Cu (II) y Cu (I) en las muestras P25-Cu-i, P25-Cu-ic, TiO₂-Cu-i y TiO₂-C-Cu-i; Cu (I) y Cu (0) en P25-Cu-ich y P25-Cu-ib; y Cu (0) en P25-Cu-o. El análisis mediante TEM de los fotocatalizadores muestra diferencias en el tamaño de las nanopartículas de las especies de Cu y en su dispersión.

Los resultados obtenidos indican que los fotocatalizadores P25-Cu son más activos que la titania P25 y, entre ellos, los más activos destacan el P25-Cu-i y TiO₂-Cu-i. El fotocatalizador TiO₂-Cu-i presenta una actividad similar a la de P25-Cu-i, mientras que el TiO₂-C-Cu-i es el más activo de todos los estudiados.

Agradecimientos

Los autores agradecen la financiación (proyectos PROMETEO/2018/076 (GV/Feder), RTI2018-095291-B-I00 (Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades) y VIGROB-136 (Universidad de Alicante).

034- Optimización De Un Catalizador Anódico Pt-Ni Soportado Sobre Nanoplaquetas De Grafeno Para El Reformado Electroquímico De Etanol.

Serrano Jiménez J., De La Osa Puebla A.R., Rodríguez Gómez A., Sánchez Paredes P., Romero Izquierdo A., De Lucas Consuegra A.

Universidad de Castilla La Mancha, Ciudad Real, España

Jesus.SerranoJimenez@uclm.es

El hidrógeno ha adquirido una importancia relevante en los últimos años como vector energético, representando una alternativa al uso de combustibles fósiles. El hidrógeno verde se puede obtener mediante procesos electroquímicos, como la electrólisis de agua o la electro-oxidación de alcoholes, dando lugar a un hidrógeno de una pureza mayor y más limpio que el obtenido mediante reformado de gas natural. En el reformado electroquímico de etanol, la reacción de oxidación del alcohol se lleva a cabo en el ánodo para dar a lugar a productos líquidos de alto valor añadido [acetaldehído, acetato de etilo y ácido acético], mientras que en el cátodo se produce la reacción de evolución de hidrógeno, donde los protones procedentes del etanol se reducen a hidrógeno [Figura 1]. La principal ventaja es el menor potencial requerido en comparación con la electrólisis de agua, suponiendo un menor consumo de energía.

Por ello, el desarrollo de electro-catalizadores, en particular anódicos, que minimicen el consumo de energía eléctrica requerida es un reto de interés en la Investigación. En este sentido, la primera parte del trabajo comprende el estudio y selección de un soporte comercial basado en grafeno como alternativa al soporte tradicional Vulcan XC-72. Para ello se sintetizaron (mediante el método del poliol modificado) y caracterizaron catalizadores monometálicos en varios soportes comerciales (óxidos de grafeno reducido de diferente composición elemental y nanoplaquetas de grafeno). El catalizador con un soporte de nanoplaquetas de grafeno proporcionó mejores resultados en semicelda electroquímica que el catalizador basado en Vulcan XC-72. Posteriormente, se optimizó la carga de metal en este soporte, siendo 40% en peso de Pt la carga óptima acorde a los resultados de caracterización electroquímica, corroborada mediante la caracterización físico-química (difracción de rayos X y adsorción-desorción de N₂).



Figura 1. Esquema de reactor de electro-reformado de etanol y análisis de los productos de reacción.

Agradecimientos

Ministerio de Ciencia e Innovación de España (proyecto PID2019-107499RB-I00/AEI/10.13039/501100011033).

035- Síntesis de un modelo Biomimético [FeFe]-Hidrogenasa para producción fotocatalítica de hidrógeno: Optimización de variables y heterogeneización sobre organosilíce periódica mesoporosa PMO .

Amaro Gahete J. ¹, Esquivel D. ¹, Pavliuk M.V.², Ruiz J.R.¹, Jiménez Sanchidrián C. ¹, Tian H. ², Ott S.², Romero Salguero F.J.¹

1. Universidad de Córdoba, Córdoba, España 2. Universidad de Uppsala, Uppsala, Suecia

q22amgaj@uco.es

La actual crisis energética producida por el inminente agotamiento de las fuentes de energía no renovables ha llevado a la comunidad científica a realizar numerosas investigaciones con el objetivo de encontrar formas de energía alternativas inagotables y respetuosas con el medio ambiente. En este ámbito, la energía solar aplicada a la descomposición química de un sustrato abundante como el agua está en constante auge como estrategia clave para la obtención de hidrógeno. Gran parte de los sistemas energéticamente sostenibles del futuro se basan en el hidrógeno como vector de energía renovable debido a su alta densidad energética y su combustión libre de gases contaminantes.

Las enzimas [FeFe]-hidrogenasa presentes de forma natural en ciertas algas y bacterias catalizan la reducción de protones a hidrógeno con una eficiencia muy alta. Debido a la baja disponibilidad de hidrogenasas naturales, se han reportado un gran número de investigaciones en la búsqueda de catalizadores biomiméticos que reproduzcan la actividad biológica de estas enzimas, con el objetivo de diseñar un sistema fotocatalítico artificial capaz de generar hidrógeno mediante luz visible.

En este trabajo se ha sintetizado, caracterizado y evaluado un modelo biomimético del sitio activo de [FeFe]-hidrogenasa ([FeFeOH]) dotado de un puente etileno con un grupo lateral hidroximetilo como catalizador para la producción de hidrógeno promovida por luz visible. La interacción del grupo hidroxilo presente en el complejo catalítico con el 3-isocianopropiltrióxido de silano proporcionó un trióxido de sililo carbamato portador del centro de dihierro (NCOFeFe), convirtiéndose así en un candidato potencialmente prometedor para el anclaje en soportes heterogéneos.

Además, el precursor NCOFeFe se ancló mediante un procedimiento tipo "grafting" en una organosilíce periódica mesoporosa con puentes etileno (EthanePMO@NCOFeFe). Tanto los complejos moleculares como los heterogeneizados se probaron como catalizadores para la generación fotocatalítica de hidrógeno en soluciones acuosas. Las condiciones fotocatalíticas se optimizaron para el complejo homogéneo FeFeOH variando el tiempo de reacción, el pH, la cantidad de catalizador o fotosensibilizador, el flujo de fotones y el tipo de fuente de luz (diodo emisor de luz, LED, y lámpara de Xe). Se demostró que el modelo biomimético molecular FeFeOH dio una actividad catalítica notable, alcanzando un TON de 70 después de 6 h, mientras que NCOFeFe y EthanePMO@NCOFeFe mostraron actividades ligeramente más bajas resultando en TON de 37 y 5 a las 6 h, respectivamente.

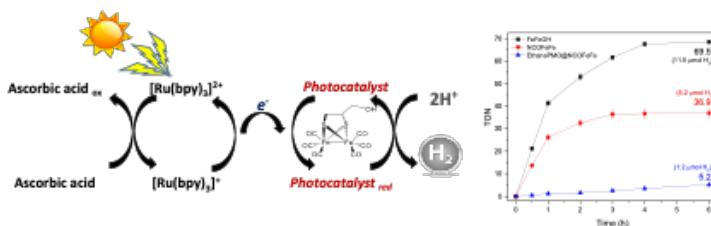


Figura 1- Producción fotocatalítica de hidrógeno empleando sistemas biomiméticos [FeFe]-hidrogenasa

Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo financiero del Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades de España por la concesión de una beca FPU (FPU17/03981) y el Proyecto RTI2018-101611-B-I00, Junta de Andalucía (grupo FQM-346), y Fondos Feder. Asimismo, desean reconocer el apoyo financiero brindado por la Fundación Olle Engkvist (200-0523) y el Consejo Sueco de Investigación (2015-04640).



VIAJES *El Corte Inglés*

CONGRESOS CIENTÍFICO-MÉDICOS

Viajes El Corte Inglés
Congresos Científico-Médicos
Calle San Severo, 10 - 28042 Madrid
Tel.: (+34) 91 330 07 26
jjiisecat2022@viajeseci.es