



SECAT 2023

LIBRO DE ACTAS

Reunión Bienal de la Sociedad Española de Catálisis
Potenciando las **Tecnologías** de **Procesos Catalíticos**
Torremolinos - Málaga. 20 - 23 de Junio



ACTAS DE LA REUNIÓN BIENAL DE LA
SOCIEDAD ESPAÑOLA DE CATÁLISIS
SECAT'23

Potenciando las Tecnologías de Procesos Catalíticos



UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA



Potenciando las Tecnologías de
Procesos Catalíticos
Málaga - Torremolinos
20 - 23 de junio



ISBN: 978-84-09-52964-3



SECAT 2023

Potenciando las Tecnologías de
Procesos Catalíticos
Málaga - Torremolinos
20 - 23 de junio



ORGANIZA

Universidad de Málaga

Departamento de Ingeniería Química

Departamento de Inorgánica, Cristalografía y Mineralogía

Sociedad Española de Catálisis

COMITÉ ORGANIZADOR

Comité Local

Presidente	Luis J. Alemany Arrebola
Secretaria	Concepción Herrera Delgado
Vocales	Marina Cortés Reyes
	Pedro J. Maireles Torres
	Ramón Moreno Tost
	Juan Antonio Cecilia Buenestado
	Sergio Molina Ramírez
	Carlos A. Moreira Mendoza
	Vanesa Domínguez Barroso
	Sofía Essounani Mérida
	Rocío Camacho Gil
	Daniel Alvial Olave
	Daniel Ballesteros Plata
	Isabel Barroso Martín
	Rocío Maderuelo Solera
	Antonio Manuel Pérez Merchán
	Benjamín Torres Olea
	Gabriela Rodríguez Carballo



Potenciando las Tecnologías de
Procesos Catalíticos
Málaga - Torremolinos
20 - 23 de junio



Representantes de la SECAT

Presidenta	M. Angeles Larrubia Vargas
Secretario	Javier Herguido Huerta
Vocales	Jesús Lázaro Muñoz
	María Soledad Faraldos Izquierdo
	Teresa Blasco Lanzuela
	Vicente Cortés Corberán
	Avelina García García
	Miguel Ángel Gutiérrez Ortiz
	Alberto Marinas Aramendía
	Juan Antonio Melero Hernández

SEDES

Escuela de Catálisis

Casa Diocesana de Málaga

Facultad de Ciencias y SCAI- UMA

Reunión Bienal de la Sociedad Española de Catálisis

Hotel Amaragua-Torremolinos-Málaga



Potenciando las Tecnologías de
Procesos Catalíticos
Málaga - Torremolinos
20 - 23 de junio



ORGANISMOS Y ENTIDADES COLABORADORAS

Universidad de Málaga

Vicerrectorado de Investigación y Transferencia

Centro de Tecnología de la Imagen

Servicios Centrales de Apoyo a la Investigación

Sociedad Española de Catálisis



UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA



COMITÉ CIENTÍFICO

- **Arias Ergueta, Pedro L.** *Universidad del País Vasco*
- **Bañares González, Miguel Ángel.** *Instituto de Catálisis y Petroleoquímica-CSIC*
- **Bautista Rubio, Felipa M.** *Universidad de Córdoba*
- **Botas Echevarría, Juan Ángel.** *Universidad Rey Juan Carlos*
- **Bueno López, Agustín.** *Universidad de Alicante*
- **Caballero Martínez, Alfonso.** *Universidad de Sevilla*
- **Casas de Pedro, José Antonio.** *Universidad Autónoma de Madrid*
- **Cauqui López, Miguel Ángel.** *Universidad de Cádiz*
- **Centeno Gallego, Miguel Ángel.** *Universidad de Sevilla*
- **Cesteros, Yolanda.** *Universidad de la Rovira i Virgili*
- **De la Peña O'Shea, Víctor A.** *Instituto IMDEA Energía*
- **De Lucas Consuegra, Antonio.** *Universidad de Castilla la Mancha*
- **Díaz Fernández, Eva.** *Universidad de Oviedo*
- **Esquivel Merino, Dolores.** *Universidad de Córdoba*
- **Fernández García, Marcos.** *Instituto de Catálisis y Petroleoquímica-CSIC*
- **Frontela Delgado, Joana.** *CEPSA*
- **Gandía Pascual, Luis M^a.** *Universidad Pública de Navarra*
- **García Bordejé, J. Enrique.** *Instituto de Carboquímica-CSIC*
- **Gil Bravo, Andoni.** *Universidad Pública de Navarra*
- **González Marcos, M^a Pilar.** *Universidad del País Vasco*
- **González Velasco, Juan Ramón.** *Universidad del País Vasco*
- **Guerrero Ruiz, Antonio R.** *Universidad de Educación a Distancia*
- **Homs Martí, Narcís.** *Universitat de Barcelona*
- **Iglesias Morán, José.** *Universidad Rey Juan Carlos*
- **Illas Riera, Francesc.** *Universitat de Barcelona*
- **Infantes Molina, Antonia.** *Universidad de Málaga*
- **Lázaro Elorri, M^a Jesús.** *Instituto de Carboquímica-CSIC*

- **Lillo Ródenas, M^a Ángeles.** *Universidad de Alicante*
- **Llorca Piqué, Jordi.** *Universitat Politècnica de Catalunya*
- **López Fonseca, Rubén.** *Universidad del País Vasco*
- **López Granados, Manuel.** *Instituto de Catálisis y Petroleoquímica-CSIC*
- **López Nieto, José Manuel.** *Instituto de Tecnología Química*
- **Márquez Álvarez, Carlos.** *Instituto de Catálisis y Petroleoquímica-CSIC*
- **Martín Aranda, Rosa María.** *Universidad de Educación a Distancia*
- **Monzón Bescós, Antonio** *Universidad de Zaragoza*
- **Navarro Yerga, Rufino.** *Instituto de Catálisis y Petroleoquímica-CSIC*
- **Odrizola Gordón, José Antonio.** *Universidad de Sevilla*
- **Ordóñez García, Salvador.** *Universidad de Oviedo*
- **Palomares Gimeno, Eduardo A.** *Universidad Politécnica de Valencia*
- **Peña Llorente, Miguel A.** *Instituto de Catálisis y Petroleoquímica-CSIC*
- **Peña, José Ángel.** *Universidad de Zaragoza*
- **Pérez Pariente, Joaquín.** *Instituto de Catálisis y Petroleoquímica-CSIC*
- **Pizarro de Oro, Patricia.** *Universidad Rey Juan Carlos*
- **Plou Gasca, Francisco J.** *Instituto de Catálisis y Petroleoquímica-CSIC*
- **Ramírez de la Piscina Millán, Pilar.** *Universitat de Barcelona*
- **Rey García, Fernando.** *Instituto de Tecnología Química*
- **Rodríguez Castellón, Enrique.** *Universidad de Málaga*
- **Rodríguez Ramos, Inmaculada.** *Instituto de Catálisis y Petroleoquímica-CSIC*
- **Román Martínez, M^a Carmen.** *Universidad de Alicante*
- **Romero Sarriá, Francisca.** *Universidad de Sevilla*
- **Sánchez Paredes, Paula.** *Universidad de Castilla la Mancha*
- **Sanz Iturralde, Oihane.** *Universidad del País Vasco*
- **Sastre de Andrés, Enrique.** *Instituto de Catálisis y Petroleoquímica-CSIC*
- **Sepúlveda Escribano, Antonio.** *Universidad de Alicante*
- **Serrano Granados, David.** *Instituto IMDEA Energía*
- **Valencia Valencia, Susana.** *Instituto de Tecnología Química*
- **Vidal Muñoz, Hilario.** *Universidad de Cádiz*

PRÓLOGO

Ha sido para nosotros un honor, y al mismo tiempo una importante responsabilidad, la preparación de la Reunión Bienal de la Sociedad Española de Catálisis (SECAT'23) y continuar con un evento con una gran tradición, siendo ésta ya su 14^a edición, que coincide con el vigésimo aniversario de su celebración en la misma sede. Se ha mantenido el espíritu con el que se iniciaron estos congresos científicos de periodicidad bianual, aunque adaptadas a los nuevos avances tecnológicos e intereses relacionados con las tecnologías de procesos catalíticos.

Se ha definido un tema que sirve de hilo conductor para la Reunión: *Potenciando las Tecnologías de Procesos Catalíticos*, donde se incluirán los avances más recientes relacionados con el Hidrógeno, el CO₂ y combustibles avanzados, nuevos catalizadores con aplicaciones únicas, avances en los procesos asistidos, la integración de procesos y los procesos de conversión de biomasa, la simulación y digitalización de procesos involucrados y otros aspectos tecnológicos destacados. En definitiva, se trata de identificar y revisar las tecnologías y procesos catalíticos en auge y discutir las posibles direcciones futuras que contribuyan al desarrollo de la sociedad, alineados con los Retos Regionales en consonancia con otras Sociedades Científicas Europeas.

Este Congreso pretende ser un lugar de encuentro y foro de discusión que permita un intercambio de información libre y cooperante; ya que no se considera un avance o descubrimiento científico si se mantiene en secreto. El Comité Organizador ha pretendido hacer un Congreso atractivo desde los puntos de vista científico y social con el fin de atraer al mayor número de participantes y asegurar su trayectoria de éxito. Retomaremos la Escuela de Catálisis prevista para los días 18 y 19 de junio en la Casa Diocesana y en las instalaciones de la Universidad de Málaga.

La verdadera razón para la Reunión está en vosotros, con casi trescientas inscripciones, que habéis aportado cerca de 90 comunicaciones orales, 30 en formato flash-oral y 145 contribuciones científicas en formato cartel que se han encajado en cuatro días; además del interés manifestado por la participación de más de 50 jóvenes investigadores en la Escuela de Catálisis, lo que demuestra la tendencia sostenida y creciente de la Catálisis en España.

Se ha editado el libro de actas del congreso de forma electrónica, con ISBN, en el que figuran las comunicaciones y se difundirán los resultados en una revista indexada en el área de Catálisis como es *Topics in Catalysis*. Se pretende que, tanto el acto inaugural como las 3 conferencias plenarias y las 3 mesas abiertas con nueve intervinientes que han sido programadas, sean retransmitidas a través del Canal del Centro de Tecnología de la Imagen de la UMA y difusión a través de Twitter e Instagram.

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

PROGRAMA

Hora	Martes 20	Miércoles 21	Jueves 22	Viernes 23
9:00-9:30				Mesa abierta <i>Energy, Sustainability and Decarbonization</i>
9:30-10:00		PL2. Javier Pérez-Ramírez	PL3. Beatriz Roldán Cuenya	
10:00-10:30		Orales	Orales	Orales
10:30-11:00				
11:00-11:30	Entrega documentación		Coffee Break	
11:30-12:00				
12:00-12:30		Orales	Orales	Orales
12:30-13:00	Inauguración			
13:00-13:30				Mesa abierta y Clausura <i>Evolución de la Catálisis en España</i>
13:30-14:00	PL1. Guido Busca			
14:00-14:30		Comida Buffet Hotel Amaragua		
14:30-15:00				
15:00-15:30				
15:30-16:00	KN1. Tesis 2021	KN2. Tesis 2022	Mesa abierta <i>From model to real catalyst</i>	
16:00-16:30	Orales	Orales		
16:30-17:00			Sesión Póster	
17:00-17:30		Asamblea		
17:30-18:00				
18:00-18:30	Sesión Póster			
18:30-19:00				
19:00-19:30				
19:30-20:00			Acto social	
20:00-20:30				
20:30-21:00	Acto social			
21:00				

CONFERENCIA PLENARIA PL1

PROF. DR. GUIDO BUSCA

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI GENOVA

“On the effects of the support and of a third component on metallic catalysts for green chemistry reactions”



CONFERENCIA PLENARIA PL2

PROF. DR. JAVIER PÉREZ RAMÍREZ

ETH ZURICH

“Catalysis as a Driver for Sustainable Chemistry”

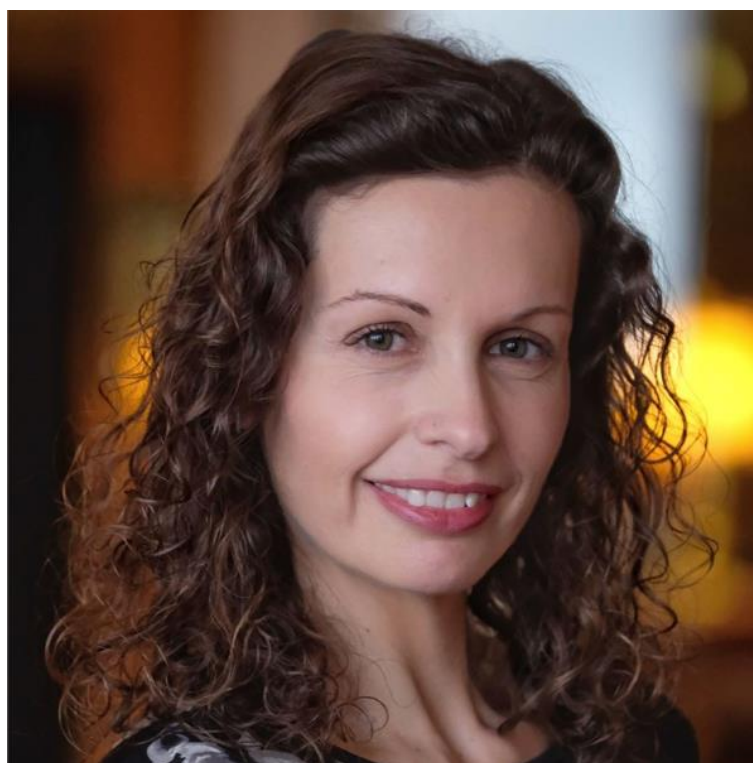


CONFERENCIA PLENARIA PL3

PROF. DRA. BEATRIZ ROLDÁN CUENYA

FRITZ-HABER-INSTITUT DER MAX-PLANCK-GESELLSCHAFT

“Dynamic Nanocatalysts at Work”



KEYNOTES

KN1. Premio Tesis 2021. Julia Nieto-Sandoval Rodríguez

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE MADRID

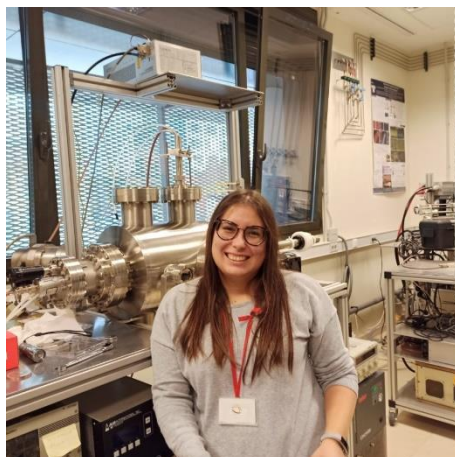
"Aplicación de la hidrohaleogación catalítica al tratamiento de aguas"



KN2. Premio Tesis 2022. Ester López Fernández

UNIVERSIDAD DE CASTILLA LA MANCHA

"Development of nanostructured electrodes by magnetron sputtering for anion exchange membrane water electrolysis"



Mesa Abierta. *From model to real catalyst*



DRA. MÓNICA GARCÍA DIÉGUEZ

JM Johnson Matthey
Inspiring science, enhancing life



DR. GERHARD MESTL

CLARIANT 



DRA. TIZIANA ARMAROLI

 **EURECAT**

Mesa Abierta. *Energy, Sustainability and Decarbonization*



DR. RAFAEL LARRAZ



DR. RUBÉN MIRAVALLS



DR. DANIELE BIANCHI



Mesa Abierta. *Evolución de la Catálisis en España*



**PROF. DR. SEBASTIÁN
VIC BELLÓN**

Presidente de la Asociación de PDI de la UPM



**PROF. DR. JUAN RAMÓN
GONZÁLEZ VELASCO**

Universidad del País Vasco



**PROF. DR. JOSE MANUEL
LÓPEZ NIETO**

Instituto De Tecnología Química-UPV-CSIC

Índice

Comunicaciones en formato Oral

- O1. HIDRODESOXIGENACIÓN (HDO) DE GLICEROL EN FASE ACUOSA CON H₂ ENDÓGENO: EFECTO DEL DOPANTE (Mo, W, Nb) EN EL CATALIZADOR DERIVADO DE ALUMINATO DE NÍQUEL 1
Daniel Gallego García, Jose Luis Ayastuy Arizti, Unai Iriarte Velasco and Miguel Ángel Gutiérrez Ortiz
- O2. PRODUCCIÓN DE BIOETILENO INTEGRADA EN UNA PLANTA PILOTO DE PRODUCCIÓN DE BIOJET FUEL A PARTIR DE ETANOL 3
Cristina Peinado Cebrián, Patricia Reñones Brasa, Sergio Rojas and José Miguel Campos Martín
- O3. MEJORA DE BIOCRUDO MEDIANTE HIDROLICUEFACCIÓN CATALÍTICA ASISTIDA EMPLEANDO CATALIZADOR EN TÁNDEM Ni-Pt/AL₂O₃ Y Pd/C 5
Carlos A. Moreira-Mendoza, Sofía Essounani-Mérida, Sergio Molina-Ramírez, Marina Cortés-Reyes, M. Concepción Herrera Delgado, M. Ángeles Larrubia and Luis J. Alemany
- O4. OBTENCIÓN DE PRODUCTOS DE INTERÉS MEDIANTE VALORIZACIÓN CATALÍTICA DE BIO-OILS PROCEDENTES DE LA PIRÓLISIS DE LIGNINA CON ZEOLITAS H-ZSM-5 INTERCAMBIADAS CON Na, K Y Mg 7
M. Inés Ávila, Laura Briones, Gema Gómez-Pozuelo, Jose María Escola, David Serrano, Angel Peral and Juan Ángel Botas
- O5. DESPOLIMERIZACIÓN REDUCTORA DE LIGNINA SOBRE CATALIZADORES BASADOS EN CARBONO PRODUCIDOS MEDIANTE ACTIVACIÓN QUÍMICA DE LIGNOSULFONATO SÓDICO CON H₃PO₄ 9
Miguel García-Rollán, Salvador Bertran-Llorens, Martín Palazzolo, Peter Deuss, Hero Heeres, Ramiro Ruiz-Rosas, Juana María Rosas, José Rodríguez-Mirasol and Tomás Cordero
- O6. PROCESOS MECANOQUÍMICOS PARA VALORIZACIÓN DE BIOMASA: SÍNTESIS DE HIDROCALUMITA Y SU USO PARA LA ISOMERIZACIÓN DE GLUCOSA A FRUCTOSA..... 11
Antonio Manuel Perez Merchan, Irene Malpartida García, Juan Antonio Cecilia Buenestado, Ramón Moreno Tost and Pedro Maireles Torres
- O7. ESTRATEGIA DE ACILACIÓN ENZIMÁTICA DE FLORETINA CON ÁCIDOS GRASOS DE CADENA LARGA PARA AUMENTAR SU ABSORCIÓN PERCUTÁNEA 13
José Luis González Alfonso, Z. Ubiparip, A. Poveda, C. Alonso, J. Jiménez-Barbero, A.O. Ballesteros, T. Desmet and Francisco José Plou Gasca

O8. CORRELACIÓN DE LA CAPACIDAD OXIDATIVA CON LA CAPACIDAD BIOCIDA.....	15
<i>Paula Llanos Fdz-Valmayor, Ángela Vázquez Calvo, Alicia Gómez López, Ana Serrano Lotina, Mayte García Castey, Rocío Martín, Victor Alcolea Martín, Antonio Alcamí and Miguel Ángel Bañares</i>	
O9. ESTUDIOS DE PDF (PAIR DISTRIBUTION FUNCTION) EN COMPUESTOS ENZIMA@MOF	17
<i>María Asunción Molina Esquinas, Alicia Manjón-Sanz, Isabel Díaz, Enrique Sastre, Rosa M. Blanco and Manuel Sánchez-Sánchez</i>	
O10. MOF-TRIGGERED SYNTHESIS OF SUBNANOMETER AgO ₂ CLUSTERS AND Fe ³⁺ SINGLE ATOMS: HETEROGENIZATION LED TO EFFICIENT AND SYNERGETIC ONE-POT CATALYTIC REACTIONS	19
<i>Cristina Bilanin Artigado, Yongkun Zheng, E. Tiburcio, Judit Oliver Meseguer, Marta Mon Conejero, J. Ferrando-Soria, E. Pardo and Antonio Leyva Pérez</i>	
O11. OBTENCIÓN SELECTIVA DE BIOCOMBUSTIBLES A PARTIR DE GVL SOBRE Pd-ZrO ₂ /C DERIVADO DE UiO-66(Zr) COMO PLANTILLA DE SACRIFICIO	21
<i>Marina Ronda Leal, Noelia Lázaro Ronco, Antonio Pineda Pineda, Rafael Luque Álvarez de Sotomayor and Antonio Ángel Romero Reyes</i>	
O12. ACETAL PRODUCTION USING Zr-UiO-66 AND Hf-UiO-66 CATALYSTS	23
<i>Elena García-Rojas, Jesús Tapiador, Pedro Leo, Gisela Orcajo and Carmen Martos</i>	
O13. CATALIZADORES DE Ni-La SOPORTADOS SOBRE ESPUMAS CERÁMICAS PARA EL REFORMADO SECO DE METANO	24
<i>Andoni Choya, Beatriz De Rivas, Jose Ignacio Gutiérrez-Ortiz and Ruben Lopez-Fonseca</i>	
O14. CATALIZADORES SOPORTADOS EN PRASEODIMIA PARA APLICACIONES RELACIONADAS CON LA REACCIÓN DE REFORMADO SECO DE METANO	26
<i>Lucía Herráez Santos, María Murcia Caracena, Daniel Goma Jiménez, María del Pilar Yeste, Miguel Ángel Cauqui López and Avelina García García</i>	
O15. EFECTO PROMOTOR DE METALES NOBLES SOBRE CATALIZADORES DE COBRE EN LA PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO GRIS	28
<i>José Luis Santos and Jorge Gascón</i>	
O16. PRODUCCIÓN DE BIOHIDRÓGENO MEDIANTE REFORMADO CATALÍTICO EN FASE ACUOSA DE RESTOS DE PODA SOLUBILIZADOS	30
<i>María Torres, Jessica Justicia, José Alberto Baeza, Luisa Calvo, Francisco Heras and Miguel Ángel Gilarranz</i>	
O17. SINTESIS, ACTIVIDAD Y ESTABILIDAD DE CATALIZADORES Cu-Ni SOPORTADOS EN CeO ₂ PARA REFORMADO DE ETANOL CON VAPOR.....	32
<i>Karen Cecilia Pájaro Ávila, Arturo Martínez Arias and Vicente Cortés Corberán</i>	

O18. ESTUDIO DEL MECANISMO DE REACCIÓN DEL FOTO-REFORMADO DE GLICEROL SOBRE SISTEMAS DE Pt-TiO ₂ -g-C ₃ N ₄	34
<i>María del Carmen Herrera-Beurnio, Francisco J. López-Tenllado, Jesús Hidalgo-Carrillo, Juan Martín-Gómez, Rafael Estévez, Francisco J. Urbano and Alberto Marinas</i>	
O19. DESIGN OF BI-FUNCTIONAL Ni-ZEOLITES FOR ETHYLENE OLIGOMERIZATION: CONTROLLING Ni SPECIATION AND ZEOLITE PROPERTIES BY ONE-POT AND POST-SYNTHETIC Ni INCORPORATION	36
<i>Adrián Martínez Gómez-Aldaraví, Cecilia Paris, Avelino Corma, Manuel Moliner and Cristina Martínez</i>	
O20. OBTENCIÓN DE 5-HIDROXIMETILFURFURAL A PARTIR DE AGAROSA Y GALACTOSA USANDO NANOESFERAS DE SÍLICA-ALÚMINA	38
<i>Benjamin Torres-Olea, Gabriela Rodríguez Carballo, Cristina García-Sancho, Ramón Moreno Tost, Juan Antonio Cecilia Buenestado and Pedro Maireles Torres</i>	
O21. ENVENAMIENTO SELECTIVO DE CENTROS ACTIVOS CON CLORO PARA PROMOVER LA HIDROGENÓLISIS DEL ENLACE HIDROXILO FRENTE A LA HIDROGENACIÓN DEL ANILLO FURÁNICO	40
<i>Alberto Barranca, Iker Aguirrezabal-Tellería, Pedro Luis Arias Ergueta, Marcos Rellán-Piñeiro, Manuel A. Ortuño and Iñaki Gandarias</i>	
O22. CO ₂ -MEDIATED OXIDATIVE DEHYDROGENATION OF ETHANE VIA MAGNETICALLY-INDUCED CHEMOCATALYSIS OVER INDIUM OXIDE-BASED MATERIALS	42
<i>Irene da Costa Barreiro, Beatriz Rivas Murias, Veronica Salgueiriño and Begoña Puértolas Lacambra</i>	
O23. MATERIALES BASADOS EN ÓXIDOS DOBLES LAMINARES DE Mn-Al COMO CATALIZADORES PARA LA ELIMINACIÓN EFICIENTE DE OZONO MEDIANTE SU DESCOMPOSICIÓN CATALÍTICA	44
<i>Isabel Vidal-Barreiro, Javier Navarro-Laboulais, Javier Francisco Da Costa-Serra and Antonio Chica</i>	
O24. ACTIVIDAD DE MINERALES DE Fe EN OXIDACIÓN HÚMEDA CATALÍTICA CON H ₂ O ₂ INTENSIFICADO POR LEDs UV-A	46
<i>Alicia L. Garcia-Costa, Alberto Llorente, Juan A. Zazo and Jose A. Casas</i>	
O25. EFECTO DE NbO _x EN LA PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO DE Pd-TiO ₂	48
<i>Uriel Caudillo-Flores, Sergio Fuentes-Moyado, Marcos Fernández-García and Anna Kubacka</i>	
O26. BIOCARBONES OBTENIDOS A PARTIR DE HUESO DE ACEITUNA COMO SOPORTES EN CATALIZADORES A BASE DE Pt/TiO ₂ -CARBON: PRODUCCIÓN DE H ₂ MEDIANTE FOTO-REFORMADO DE GLICEROL	50
<i>Juan Carlos Escamilla-Mejía, Jesús Hidalgo-Carrillo, Juan Martín-Gómez, Francisco J. López-Tenllado, Rafael Estévez, Alberto Marinas and Francisco J. Urbano</i>	

O27. FOTOCATALIZADORES TiO ₂ -C-Cu PARA EL FOTOREFORMADO DE CELULOSA: OBTENCIÓN DE HIDRÓGENO Y PRODUCTOS EN DISOLUCIÓN	52
<i>Sergio Belda Marco, Meryem Bouchabou, María Ángeles Lillo Ródenas and María del Carmen Román Martínez</i>	
O28. MICROESFERAS Y NANOTUBOS DE CARBONO RECUBIERTOS CON HIDRÓXIDOS DOBLES LAMINARES DE Co-AI PARA PRODUCCIÓN FOTOCATALÍTICA DE H ₂	54
<i>Dolores Gema Gil Gavilán, Daniel Cosano, Juan Amaro Gahete, Miguel Castillo Rodríguez, Gustavo de Miguel, Dolores Esquivel Merino, César Jiménez Sanchidrián, José Rafael Ruiz Arrebola and Francisco José Romero-Salguero</i>	
O29. VALORIZACIÓN DE RESIDUOS DE LA INDUSTRIA MINERA COMO CATALIZADORES EN REACCIONES DE PRODUCCIÓN Y USO DE H ₂	56
<i>Jaime López de Los Ríos, Daniel Torres, Alejandro Ayala-Cortés, Isabel Suelves and José Luis Pinilla</i>	
O30. EFECTO DE LA PRESENCIA DE DISOLVENTES EN EL COMPORTAMIENTO DEL PAR DECALINA-NAFTALENO EN ALMACENAMIENTO QUÍMICO DE HIDRÓGENO	58
<i>Pablo Rapado-Gallego, Eva Diaz and Salvador Ordóñez</i>	
O31. SELECTIVE OXIDATION OF METHANE INTO METHANOL WITH MOLECULAR O ₂ USING Cu _n NANOCCLUSERS WITHIN CHA MODELS: A COMPUTATIONAL STUDY	60
<i>Mario Gallego, Mercedes Boronat and Avelino Corma</i>	
O32. VALORIZACIÓN NO CONVENCIONAL DE CO ₂ A METANOL	61
<i>Daniel Jiménez Gómez, Fernando Fresno, Juan Manuel Coronado Carneiro, Ana Serrano Lotina and Ana Iglesias Juez</i>	
O33. EFECTO DE LA INTERACCIÓN Pd-TiO ₂ EN LA ESTRUCTURA Y ACTIVIDAD DE CATALIZADORES INTERMETÁLICOS PdZn-ZnO/TiO ₂ APLICADOS A LA SÍNTESIS DE METANOL A PARTIR DE CO ₂	63
<i>Carlos Quilis Romero, Noelia Mota Toledo, Elena Millán Ordóñez, Bárbara García Pawelec and Rufino Navarro Yerga</i>	
O34. SEPARACIÓN DE CO ₂ CON MEMBRANAS POLIMÉRICAS COMBINADAS CON ESTRUCTURAS ZEOLÍTICAS TIPO IMIDAZOLATO (ZIF)	65
<i>Víctor Berned-Samatán, Lidia Martínez-Izquierdo, Marta Navarro, Beatriz Zornoza, Joaquín Coronas and Carlos Téllez</i>	
O35. VALIDACIÓN EXPERIMENTAL DE MODELOS DE REACTOR CATALÍTICO PARA LA HIDROGENACIÓN DE CO ₂ A CH ₄	67
<i>Elena Gómez Bravo, José Antonio González Marcos, Juan Ramón González Velasco and Beñat Pereda-Ayo</i>	
O36. HOMOGENIZING HETEROGENEOUS CATALYSTS: CARBON DIOXIDE CONVERSION AS A CASE EXAMPLE	69
<i>Sergio Posada Pérez, Anna Vidal López, Miquel Solà and Albert Poater</i>	

O37. ANÁLISIS DEL MECANISMO DE LA REACCIÓN SCR SOBRE UN CATALIZADOR MnO_x-CeO_2 A BAJA TEMPERATURA	70
<i>Juan Alberto Martín Martín, María Pilar González Marcos, Asier Aranzabal Maiztegi and Juan Ramón González Velasco</i>	
O38. COMPARATIVA DE ZEOLITAS Cu -CHA ISOESTRUCTURALES PARA LA TECNOLOGÍA NH_3 -SCR.....	72
<i>Sergio Molina-Ramírez, Marina Cortés-Reyes, M. Concepción Herrera Delgado, Elisabetta Finocchio, M. Ángeles Larrubia, Guido Busca and Luis J. Alemany</i>	
O39. CATALIZADORES DE COBRE SOPORTADOS EN PIROCLOROS PARA LA OXIDACIÓN DE CO GENERADO EN MOTORES GDI.....	74
<i>Álvaro Díaz Verde, Emerson Luiz dos Santos Veiga, Héctor Beltrán Mir, María José Illán Gómez and Eloísa Cordoncillo Cordoncillo</i>	
O40. COBALT-BASED MESOPOROUS TiO_2 CATALYST FOR FISCHER-TROPSCH REACTION	76
<i>Francisco Jesús Platero Moreno, L. Aoudjera, L. Michelin, B. Lebeau, J.L. Blin, S. Zh. Todorova, Gerardo Colón Ibáñez and Alfonso Caballero Martínez</i>	
O41. OPERANDO STUDY OF THE FISCHER-TROPSCH REACTION FOR THE PRODUCTION OF HYDROCARBONS ON IRON-POTASSIUM CATALYSTS.....	78
<i>José Rubén Blay Roger, Luis F. Bobadilla, Muhammad Asif Nawaz, Tomás Ramírez Reina and José Antonio Odriozola</i>	
O42. DESIGN OF $SrTiO_3$ -SUPPORTED COPPER-CERIA SYSTEMS WITH LOW RARE EARTH CONTENT FOR CO-PROX REACTION.....	80
<i>Carmen Mora, Ramón Manzorro, José Antonio Pérez Omil, Arturo Martínez Arias, Jose Juan Calvino Gámez and Ana Belén Hungría</i>	
O43. PRODUCCIÓN FOTOCATALÍTICA DE SOLKETAL CON TiO_2 , CeO_2 Y Bi_2WO_6 : EVALUACIÓN DEL MECANISMO DE REACCIÓN.....	82
<i>María Pérez Losada, Juan Martín-Gómez, Francisco J. López-Tenllado, Jesús Hidalgo-Carrillo, Rafael Estévez, Alberto Marinas and Francisco J. Urbano</i>	
O44. HIDROPIRÓLISIS/DESHALOGENACIÓN CATALÍTICA DE RESIDUOS PLÁSTICOS: OPTIMIZACIÓN DEL SISTEMA DE REACCIÓN.....	84
<i>Lidia Amodio, Julio Lopez, Héctor Hernando, Adriana Souza, Patricia Pizarro and David Serrano</i>	
O45. CATALIZADORES BASADOS EN ÓXIDO DE VANADIO PARA LA PRODUCCIÓN DE ÁCIDO FÓRMICO A PARTIR DE GLUCOSA	86
<i>Debora Álvarez Hernández, María Isabel Domínguez, Marcela Martínez Tejada, Svetlana Ivanova and Miguel Ángel Centeno Gallego</i>	
O46. CATALIZADORES SOLUBLES Y REUTILIZABLES CON ACIDEZ BRONSTED Y LEWIS PARA LA PRODUCCION DE HIDROXIMETILFURFURAL ...	87
<i>Ibeh Omodolor, Subhash Kalidindi, Sarah Walz, Nkem Ofole, Maria Coleman, Ravikumar Gogar, Sridhar Viamajala, Manuel López Granados, Francielle Candian Firmino Marcos and Ana Alba-Rubio</i>	

O47. SÍNTESIS DE CATALIZADORES BIFUNCIONALES A PARTIR DE RESINAS ÁCIDAS DE INTERCAMBIO IÓNICO PARA LA PRODUCCIÓN DE METIL-ISO-BUTIL-CETONA EN UNA SOLA ETAPA.....	89
<i>Eloi Canadell, Jordi H Badia, Rodrigo Soto, Eliana Ramírez, Roger Bringué, Carles Fité, Montserrat Iborra and Javier Tejero</i>	
O48. [K]Sn-Al-USY: CATALYTIC PERFORMANCE AND STABILITY IN THE CONTINUOUS TRANSFORMATION OF GLUCOSE INTO METHYL LACTATE.....	91
<i>José Manuel Jiménez Martín, Maia Montaña, Ana Orozco-Saumell, María Linares Serrano, Manuel López Granados, Alicia García Sanchez and Jose Iglesias Morán</i>	
O49. NANOCRYSTAL MORPHOLOGY AND ASPECT RATIO CONTROL FOR TAILORED ALUMINA CATALYSTS.....	93
<i>Adrián Rielves, Tania Ródenas and Gonzalo Prieto</i>	
O50. HYDROTHERMAL SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF Cu-MnO _x CATALYSTS FOR CO OXIDATION: EFFECT OF Cu:Mn MOLAR RATIO ON THEIR STRUCTURE AND CATALYTIC ACTIVITY.....	95
<i>Huiyan Pan, Xiaowei Chen, Carlos López-Cartes, Y. Han, Enqi Bu, J Martínez-López, J.M. Rodríguez-Izquierdo and Juan José Delgado</i>	
O51. HIDROGENACIÓN DE 1-CLORO-4-NITROBENCENO SOBRE CARBONES ACTIVADOS. EFECTO DE LOS GRUPOS OXIGENADOS SUPERFICIALES.....	97
<i>Edgar Stiven Duran Uribe, Enrique Vicente Ramos Fernández and Antonio Sepúlveda Escribano</i>	
O52. IMPRESIÓN DIRECTA DE PELÍCULAS FINAS DE TiO ₂ DOPADA CON Cu ₂ O PARA LA DESCOMPOSICIÓN FOTOCATALÍTICA DE AGUA.....	99
<i>Jonny Cristobal Chávez Caiza, Miriam Navlani García, Liubov Belova, Miguel Lousada Patricio, Ángel Berenguer Murcia and Diego Cazorla Amorós</i>	
O53. SÍNTESIS DE NANOTUBOS DE CARBONO DOPADOS CON N Y Fe A PARTIR DEL RASPÓN DEL VINO PARA LA REACCIÓN DE REDUCCIÓN DE OXÍGENO.....	101
<i>Cristina Ortega Redondo, Behzad Aghabarari, Jesús Cebollada Borao, Javier Agúndez and María Victoria Martínez Huerta</i>	
O54. ELUCIDATING THE PROMOTIONAL EFFECT OF IRON IN HIGHLY DISPERSED Pt-Fe CATALYSTS FOR THE NON-OXIDATIVE DEHYDROGENATION OF ISOBUTANE.....	103
<i>Alberto Rodríguez Gómez, Samy Ould-Chikh, Wilson Henao, Giovanni Agostini, Gonzalo Prieto and Jorge Gascón</i>	
O55. SÍNTESIS IN SITU DE CATALIZADORES Ni/CeO ₂ DOPADOS CON Zr A PARTIR DE MOF TIPO UiO-66 PARA LA REACCIÓN DE METANACIÓN DE CO ₂	105
<i>Arantxa Davó Quiñonero, José Berenguer López, Esteban Guillén Bas, Iván Martínez López, David Fairén Jiménez, Dolores Lozano Castelló and Agustín Bueno López</i>	

O56. ESTUDIO DE MICRO-MONOLITOS CATALITICOS Ni-Mg-Ce/CDC PARA LA METANACIÓN DE CO ₂	107
<i>Fernando Cazaña, Pilar Tarifa, Eva Romeo, Nieves Latorre Sierra, Miguel Ángel Centeno Gallego, Leidy Marcela Martínez, María Isabel Domínguez, Svetlana Ivanova and Antonio Monzón</i>	
O57. DEMOSTRACIÓN A ESCALA TRL-3 DE UN PROCESO DE METANACIÓN ASISTIDA CON ADSORCIÓN DE H ₂ O	109
<i>Laura Gómez Alonso, Isabel Martínez Berges and Ramón Murillo Villuendas</i>	
O58. EFFECT OF Ce CONTENT ON THE CATALYTIC PERFORMANCE OF Ni-SEPIOLITE-BASED CATALYSTS FOR THE METHANATION OF CO ₂	111
<i>Raul Bruno Machado-Silva and Antonio Chica</i>	
O59. METANACIÓN DE BIOGÁS EN LECHO FIJO DE Ni-Mn CON DISTINTAS CONFIGURACIONES DE ALIMENTACIÓN	113
<i>Pablo Aragüés-Aldea, Paúl Durán, Víctor Mercader, Eva Francés, José Ángel Peña and Javier Herguido</i>	
O60. ESTUDIO MEDIANTE NAP-XPS DE LA REDUCCIÓN DE CO ₂ SOBRE CATALIZADORES DE NIQUEL SOPORTADO SOBRE NANOCUBOS DE ÓXIDO DE CERIO MODIFICADO CON PRASEODIMIO	115
<i>Adrián Barroso-Bogeat, Ginesa Blanco Montilla, Juan José Pérez-Sagasti, Carlos Escudero, Facundo Herrera, Eric Pellegrin, José María Pintado Caña and Daniel Goma Jiménez</i>	
O61. MECHANISTIC SIMILARITIES AND DIFFERENCES FOR CO AND CO ₂ HYDROGENATION TO METHANOL ON SUPPORTED Cu CATALYSTS: THE ROLE OF THE ELECTRON WITHDRAWING CHARACTER OF LEWIS ACID SITES AT THE METAL/OXIDE PERIPHERY	117
<i>Iván López Luque, Jonglack Kim and Gonzalo Prieto</i>	
O62. NUEVOS DISEÑOS PARA CATALIZADORES Ru/M-CeO ₂ (M= Pr, Tb, Zr) ALTAMENTE DISPERSOS. COMPORTAMIENTO EN LA REACCIÓN DE HIDROGENACIÓN DE CO ₂	119
<i>Rafael Nuez Escalante, Álvaro Molina, Souad Khannyra, Daniel Goma Jiménez, Jose Juan Calvino Gámez, María del Pilar Yeste, Ginesa Blanco Montilla, José María Pintado Caña and Miguel Ángel Cauqui López</i>	
O63. Ni STABILISED ON INORGANIC COMPLEX STRUCTURES BASED ON CERIUM AND ZIRCONIUM FOR DRY REFORMING OF METHANE	121
<i>Juan Luis Martín Espejo, Loukia Pantzehroura Merkouri, Jesús Gándara Loe, José Antonio Odriozola, Tomás Ramírez Reina and Laura Pastor Pérez</i>	
O64. ISOTOPIC TRANSIENT KINETIC STUDY OF CO ₂ HYDROGENATION OVER Ga-PROMOTED Cu/SiO ₂ CATALYSTS	123
<i>Daviel Gómez Acosta, Patricia Concepción Heydorn, Maray Ortega, Romel Jimenez and Alejandro Karelovic</i>	

O65. LEACHING IN SPECIFIC FACETS OF ZIF-67 AND ZIF-L ZEOLITIC IMIDAZOLATE FRAMEWORKS DURING THE CO ₂ CYCLOADDITION WITH EPICHLOROHYDRIN	125
<i>Jose Javier Delgado, Alejandra Rendón-Patiño, Vijay Kumar Velisoju, Sathish Kumar Gadde, Naydu Zambrano, Magnus Rueping, Jorge Gascón, Pedro Castaño, Javier Narciso and Enrique Vicente Ramos Fernández</i>	
O66. COMPORTAMIENTO DE NÍQUEL SOPORTADO SOBRE HIDROXIAPATITA ENRIQUECIDA CON CALCIO EN PROCESOS INTEGRADOS DE CAPTURA Y UTILIZACIÓN DE CO ₂	127
<i>Zouhair Boukha, Alejandro Bermejo López, Unai De La Torre Larrañaga and Juan Ramón González Velasco</i>	
O67. CATALIZADORES DE TiO ₂ /AL-PILC SINTETIZADOS A PARTIR DE UNA FUENTE NO CONVENCIONAL DE ALUMINIO Y APLICADOS EN LA FOTODEGRADACIÓN DE COMPUESTOS ORGÁNICOS.....	129
<i>Antonio Gil, Y. Cardona and S.A. Korili</i>	
O68. DEGRADACIÓN DEL FÁRMACO ANTITUMORAL 5-FLUOROURACILO USANDO CATALIZADORES BASADOS EN BiVO ₄ /ÓXIDO DE GRAFENO.....	131
<i>Álvaro Pérez-Molina, Luisa M. Pastrana-Martínez, Sergio Morales-Torres and Francisco J. Maldonado-Hódar</i>	
O69. TOWARD THE APPLICATION OF PHOTOCATALYTIC TREATMENTS AT A MEDIUM SCALE IN WATERS	133
<i>Moisés Canle, Daniel R. Ramos, Silvio D. Aguilar and Arturo Santaballa</i>	
O70. ASSESSING THE PERFORMANCE OF A BIOCHAR-SUPPORTED IRON OXIDE CATALYST IN THE PHOTOCATALYTIC TREATMENT OF BIO-RECALCITRANT POLLUTANTS PRESENT IN STORMWATER.....	135
<i>Mishell Salvatierra, Antonio María Gascó Guerrero, Virginia Muelas-Ramos, Christian de Los Ríos, Noemí Merayo, Karla Jiménez-Bautista, Ana Bahamonde and Daphne Hermosilla</i>	
O71. SÍNTESIS DE RECUBRIMIENTOS FOTOCATALÍTICOS BASADOS EN TiO ₂ CON ACTIVIDAD EN EL RANGO DE LUZ UV-Vis.....	137
<i>Ángela Lao, María José Mateos, María Paz Alcacera, Francisco Javier García, Juan José Valenzuela, Manuel Soria, Benigno Sánchez and Silvia Suárez</i>	
O72. MEJORA DE LA CALIDAD DEL AIRE EN INTERIORES MEDIANTE EL USO DE PINTURAS FOTOCATALÍTICAS. APLICACIÓN EN LA ETSIDI-UPM.....	139
<i>Antonio Nieto-Márquez, Manuel de Mateo, Andrea Barrios, María del Mar de la Fuente and Adolfo Narros</i>	
O73. OBTENCIÓN DE BIOCOMBUSTIBLE DE AVIACIÓN MEDIANTE OLIGOMERIZACIÓN DE BIOETILENO CON CATALIZADORES TÁNDEM BASADOS EN Ni/SiO ₂ -Al ₂ O ₃ Y ZEOLITA H-ZSM-5	141
<i>María A. Arribas, Eric N. Ayllón and Agustín Martínez</i>	

O74. APLICACIÓN DE CATALIZADORES DE Ni A PARTIR DE MATERIALES TIPO HIDROTALCITA EN LA OBTENCIÓN DE BIOCOMBUSTIBLES	143
<i>AngieCarolyn Rueda, Judith Granados and Yolanda Cesteros</i>	
O75. HYDROTREATMENT OF METHYL LAURATE TO PRODUCE GREEN LIQUID FUELS	145
<i>Diana García Pérez, María Consuelo Álvarez Galván, José Miguel Campos Martín, María del Carmen Capel Sánchez and Susan Habas</i>	
O76. DESARROLLO DE MATERIALES HIBRIDO MULTIFUNCIONALES PARA LA PRODUCCIÓN DE COMBUSTIBLES SOLARES	147
<i>Alba Garcia, Miguel Gomez, Laura Collado, Mariam Barawi, Marta Liras and Víctor Antonio de La Peña O'Shea</i>	
O77. GREEN AND EASY SYNTHESIS OF P-DOPED CARBON-BASED HYDROGEN EVOLUTION REACTION ELECTROCATALYSTS	149
<i>Sergio García Dalí, Javier Quílez Bermejo, Jimena Castro Gutierrez, Niki Baccile, María T. Izquierdo, Alain Celzard and Vanessa Fierro</i>	
O78. AEROGEL DE GRAFENO DOPADOS CON NITRÓGENO COMO ELECTROCATALIZADORES HER	151
<i>Javier Cencerrero Fernández del Moral, Paula Sánchez Paredes, Antonio de Lucas-Consuegra, Ana Raquel de la Osa Puebla, Jesús Serrano Jiménez and Amaya Romero</i>	
O79. A NOVEL APPROACH TO THE DESIGN AND MANUFACTURE OF METAL-BASED STRUCTURED CATALYSTS INCLUDING 3D-PRINTING AND ELECTROCHEMICAL DEPOSITION TECHNIQUES	153
<i>Otman Bazta, María del Pilar Yeste, Hilario Vidal Muñoz, Antonio Juan Gamez Lopez, Jose Hermenegildo Garcia Ortiz, Jose Manuel Gatica Casas, Jose Juan Calvino Gámez, Juan De Dios Lopez Castro, Leandro Gonzalez Rovira, Francisco Javier Botana Pedemonte, Miguel Ángel Cauqui López and Juan Carlos Hernández Garrido</i>	
O80. FUNCTIONALIZATION OF PEROVSKITES WITH EXSOLVED ALLOYED METALLIC NANOPARTICLES FOR HIGH TEMPERATURE CO ₂ ELECTROLYSIS ..	155
<i>Alfonso Juan Carrillo, Andrés López-García and José Manuel Serra</i>	
O81. EMPLEO DE LA ZEOLITA Zr-Al-BETA COMO CATALIZADOR BIFUNCIONAL BRØNSTED-LEWIS EN LA CONDENSACIÓN ALDÓLICA DE ÁCIDO LEVULÍNICO Y FURFURAL	156
<i>Natalia Alejandra Uricochea Narváez, Sara Jerez, Gabriel Morales Sánchez, Marta Paniagua Martín and Juan Antonio Melero Hernández</i>	
O82. DESHIDRATACIÓN DE ALCOHOL TETRAHIDROFURFURÍLICO A DIHIDROPIRANO USANDO CATALIZADORES ÁCIDOS TiO ₂ -Al ₂ O ₃ : MONITORIZACIÓN IN-SITU DE LA REACCIÓN MEDIANTE DRIFT	158
<i>José Antonio Pulido Almagro, Francisco Vila Ortiz, David Martín Alonso, Manuel López Granados and Rafael Mariscal López</i>	

O83. CATALIZADORES BASADOS EN COBRE PARA LA VALORIZACIÓN DEL ACETILENO	160
<i>Eduardo Campos Castellanos, María V. Morales, José María Conesa Alonso and Antonio Guerrero-Ruiz</i>	
O84. DESHIDRATACIÓN SELECTIVA DE XYLOSA CATALIZADA POR ÓXIDOS METÁLICOS MIXTOS	162
<i>Francisco Cernicharo-Toledo, Agustín De Arriba, José Manuel López Nieto and Marcelo Domine</i>	
O85. EFECTO DE LA MORFOLOGIA DE TiO ₂ EN LA FOTOPRODUCCIÓN DE H ₂ MEDIANTE SISTEMAS Mo _x C/TiO ₂	164
<i>Yan Wang, Lorenzo Mino, Francesco Pellegrino, Pilar Ramírez de la Piscina and Narcis Homs</i>	
O86. FOTOCATALIZADORES BASADOS EN TiO ₂ ESTABLES A ALTAS TEMPERATURAS	166
<i>Ana Zuluaga, Javier Midón, Ainhoa Bilbao, Joaquín Javier Pérez, Miguel Ángel Caballero and Reyes Mallada</i>	
O87. PROCESO CATALÍTICO FOTOASISTIDO PARA LA ELIMINACIÓN DE NITRATO EN AGUAS DE CONSUMO	168
<i>Vanesa A. Hahn, Alicia L. Garcia-Costa and Jose A. Casas</i>	
O88. OXIDACIÓN EFICIENTE DE AGUA MEDIANTE COMPLEJOS HETEROGÉNEOS DE IRIDIO ASISTIDA POR NITRATO AMÓNICO DE CERIO	170
<i>Raúl Rojas Luna, Juan Amaro Gahete, César Jiménez Sanchidrián, José Rafael Ruiz Arrebola, Dolores Esquivel Merino and Francisco José Romero-Salguero</i>	
<hr/> Comunicaciones en formato Flash-Oral+ Póster <hr/>	
FP1. ÓXIDOS DE METALES MIXTOS TETRAMETÁLICOS PARA LA CONVERSIÓN DEL ALCOHOL FURFURÍLICO EN PENTANODIOLES	172
<i>Asier Barredo, Iñaki Gandarias, Nerea Viar and Jesús M. Requies</i>	
FP2. ESTUDIO CINÉTICO DE LA GASIFICACIÓN DE LA FRACCIÓN SÓLIDA DE LA PIRÓLISIS CONVENCIONAL DE BIOMASA LIGNOCELULÓSICA CON VAPOR DE AGUA	174
<i>Nerea Rivas-Márquez, Ramiro Ruiz-Rosas, Juana María Rosas, José Rodríguez-Mirasol and Tomás Cordero</i>	
FP3. PHOTOREFORMING OF BIOMASSIC SUBSTRATES OVER METAL TITANIA PHOTOCATALYSTS	176
<i>Meryem Bouchabou, Stephanie Araceli Brocani Pasino, Sergio Belda Marco, María del Carmen Román Martínez and María Ángeles Lillo Ródenas</i>	

FP4. PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO RENOVABLE MEDIANTE REFORMADO ELECTROQUÍMICO DE SACÁRIDOS EN ÁNODO PtNi Y PtCo SOPORTADOS EN NANOPLAQUETAS DE GRAFENO	178
<i>Jesús Serrano Jiménez, Antonio de Lucas-Consuegra, Paula Sánchez Paredes, Javier Cencerrero Fernández del Moral, Amaya Romero and Ana Raquel de la Osa Puebla</i>	
FP5. MATERIALES COMPUESTOS DE Cu, Fe Y Co EN UNA MATRIZ DE CARBONO DOPADO CON NITRÓGENO PARA LA REDUCCIÓN Y EVOLUCIÓN ELECTROQUÍMICA DE OXÍGENO	180
<i>Jesús Cebollada Borao, David Sebastián del Río, María Jesús Lázaro Elorri and María Victoria Martínez Huerta</i>	
FP6. APLICACIÓN CATALÍTICA DE MATERIALES BASADOS EN UiO-66 EN LA DEGRADACIÓN DE NITROAROMÁTICOS	182
<i>Ana Isabel Martín Perales, Thomas Len, Alina Mariana Balu Balu, Irene Malpartida García and Rafael Luque Álvarez de Sotomayor</i>	
FP7. ESTUDIO DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA DE LA ZEOLITA QUIRAL GTM-3: AMPLIANDO EL CONOCIMIENTO DEL NUEVO CATALIZADOR ASIMÉTRICO	184
<i>Ramón de la Serna, Carlos Márquez-Álvarez, Joaquín Pérez Pariente and Luis Gómez-Hortigüela</i>	
FP8. EVOLUCIÓN DE LOS SISTEMAS CATALÍTICOS ÓPTIMOS EN LA ODH DE ETANO: EL PAPEL DE LA ADSORCIÓN EN LAS PROPIEDADES CATALÍTICAS ...	186
<i>Agustín De Arriba, Benjamín Solsona, Ana Dejoz, Patricia Concepción Heydorn, Narcis Homs, Pilar Ramírez de la Piscina and José Manuel López Nieto</i>	
FP9. STUDY OF MODIFIED Mg-Al OXIDE CATALYSTS FOR THE GUERBET CONDENSATION OF ETHANOL TO 1-BUTANOL	188
<i>Karina Valihura, Olga V. Larina, Sergiy O. Soloviev, Bernabé Alonso Fariñas, Angel Luis Villanueva Perales and Jose Fernando Vidal Barrero</i>	
FP10. EFECTO PROMOCIONAL DEL COBALTO EN CATALIZADORES DE NÍQUEL DERIVADOS DE ESPINELAS SUBESTEQUIOMÉTRICAS PARA EL REFORMADO SECO DE METANO	190
<i>Andoni Choya, Julen Ibañez, Beatriz De Rivas, Jose Ignacio Gutiérrez-Ortiz and Ruben Lopez-Fonseca</i>	
FP11. INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA DE DESCOMPOSICIÓN DE METANO CON CATALIZADORES DE Fe-Mg-Al	192
<i>David Martín, Fernando Cazaña, Eva Romeo, Reyes Mallada, Pilar Tarifa, Miguel Ángel Centeno Gallego and Antonio Monzón</i>	
FP12. ENHANCEMENT OF EFFICIENCY OF SOLAR PHOTOREFORMING OF GLYCEROL AT PILOT SCALE USING METAL OXIDES COCATALYSTS WITH TiO ₂	194
<i>Alba Ruiz-Aguirre, Joyce Gloria Villachica-Llamosas and Sixto Malato</i>	

FP13. UTILIZACIÓN DE MOF TIPO UiO66 COMO SOPORTE DE CATALIZADORES PARA LA OXIDACIÓN PREFERENTE DE CO EN PRESENCIA DE H ₂	195
<i>Esteban Guillén Bas, Paula Gómez Bernabéu, Katia de Jesús Gómez Villegas, Iván Martínez López, Arantxa Davó Quiñonero, David Fairén Jiménez, Agustín Bueno López and Dolores Lozano Castelló</i>	
FP14. INTERFAZ WURTZITA DE ZnO DOPADA CON Cu-Ga ⁺³ COMO FUERZA MOTRIZ PARA MEJORAR LA PRODUCCIÓN DE METANOL EN CATALIZADORES CO-PRECIPITADOS DE Cu/ZnO/Ga ₂ O ₃	197
<i>Jose Soriano Rodríguez, Jorge Cored, Christian Wittee Lopes, Lichen Liu, Giovanni Agostini, Benjamín Solsona, Rita Sanchez-Tovar and Patricia Concepción Heydorn</i>	
FP15. PRODUCCIÓN SOSTENIBLE DE MESITILENO A PARTIR DE ACETONA EMPLEANDO MEZCLAS DE CATALIZADORES ÁCIDOS Y BÁSICOS: DESARROLLO DE MODELO CINÉTICO	199
<i>Adrián García Díaz, Pablo Marín González and Salvador Ordóñez</i>	
FP16. IDENTIFYING THE SPECIES PRODUCING ETHYLENE AND PROPYLENE IN THE METHANOL-TO-OLEFIN REACTION BY OPERANDO SPESCTROSCOPY .	201
<i>Juan Carlos Navarro, Sangho Chung, Teng Li and Javier Ruiz-Martínez</i>	
FP17. INDOLIZINE SYNTHESIS THROUGH ANNULATION OF PYRIDINIUM 1,4-THIOLATES AND COPPER CARBENES: A PREDICTIVE CATALYSIS APPROACH.....	203
<i>Roger Monreal-Corona, Àlex Díaz-Jiménez, Anna Roglans, Albert Poater and Anna Pla-Quintana</i>	
FP18. A CASCADE CROSS-COUPPLING-SUBSTITUTION-ELIMINATION STRATEGY FOR THE SYNTHESIS OF CONJUGATED DIENYNES	204
<i>Alejandro Lumbreras Teijeiro, Matea Bacic, Judit Oliver Meseguer and Antonio Leyva Pérez</i>	
FP19. EVALUATION OF THE WATER GAS-SHIFT AND METHANATION ACTIVITIES OF Pt-Co CATALYSTS UNDER TYPICAL AQUEOUS PHASE REFORMING CONDITIONS.....	206
<i>Alberto Jose Reynoso Estevez, Jose Luis Ayastuy Arizti, Unai Iriarte Velasco and Miguel Ángel Gutiérrez Ortiz</i>	
FP20. MULTIFUNCTIONAL CATALYSTS APPLIED TO ENHANCED CO ₂ METHANATION. INFLUENCE ON HOW THE ALKALINE SPECIES IS PRESENT IN THE CATALYTIC BED.....	208
<i>Víctor Mercader, Beatriz Carreras-Pallás, Paúl Durán, Pablo Aragüés-Aldea, Eva Francés, Javier Herguido and José Ángel Peña</i>	
FP21. SÍNTESIS VERDE Y CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES PARA PROCESOS DE REDUCCIÓN DE CO ₂	210
<i>Vicente Montes Jiménez, Jorge López Gallego and Ana Martínez Udaondo</i>	

FP22. SÍNTESIS DIRECTA DE DME CON HETEROPOLIÁCIDOS Y ADSORCIÓN DE AGUA IN SITU	212
<i>Cristina Peinado Cebrián, Dalia Liuzzi and Sergio Rojas</i>	
FP23. BIOFUEL SYNTHESIS FROM SHORT-CHAIN ALCOHOL OVER Cu-Mg-Al CATALYSTS	214
<i>Daniel Alejandro Valdivieso Vera, María Olga Guerrero Pérez, Iván Alonso Santos López, Enrique Rodríguez Castellón, Gerardo Antonio Flores-Escamilla, Isabel Barroso Martín, Brent Handy, José Julián Cano Gómez, Jorge Guillermo Huerta Muñoz and Andrés Cantú González</i>	
FP24. COBALT/APTES FUNCTIONALIZED TiO ₂ FOR FISCHER-TROPSCH REACTION	216
<i>Francisco Jesús Platero Moreno, Alfonso Caballero Martínez and Gerardo Colón Ibáñez</i>	
FP25. ELIMINACIÓN DE ETILENO MEDIANTE ADSORCIÓN Y FOTOCATÁLISIS EMPLEANDO XEROGELES DE CARBONO DOPADOS CON HETEROÁTOMOS Y SUS COMPOSITOS CON SEMICONDUCTORES.....	218
<i>Lorena T. Pérez-Poyatos, Sergio Morales-Torres, Luisa M. Pastrana-Martínez and Francisco J. Maldonado-Hódar</i>	
FP26. DYNAMIC STUDY OF THE INFLUENCE OF MORPHOLOGY ON Pd/CeO ₂ CATALYSTS FOR METHANOL DECOMPOSITION.....	220
<i>Ligia A. Luque-Álvarez, Ana Núñez-Carballo, Bertrand Lacroix, Luis F. Bobadilla, Laura Pastor Pérez, Miguel Ángel Centeno Gallego and José Antonio Odriozola</i>	
FP27. CONVERSIÓN DIRECTA DE GLUCOSA A HMF UTILIZANDO METAL-ORGANIC FRAMEWORKS Y ÁCIDOS POLIOXOMETALATOS.....	222
<i>Marta Lara Serrano, Silvia Morales de la Rosa, José Miguel Campos Martín, Victor Karim Abdelkader Fernández, Luis Cunha Silva and Salete Balula</i>	
FP28. ESTUDIO DEL AUTO-REFORMADO DE BIOGÁS (CO ₂ +H ₂ O) EN PRESENCIA DE AZUFRE.....	224
<i>Sergio Molina-Ramírez, Eduardo Poggio-Fraccari, Fernando Mariño, Marina Cortés-Reyes, M. Concepción Herrera Delgado, M. Ángeles Larrubia and Luis J. Alemany</i>	

Comunicaciones en formato Póster

P1. SIMULACIÓN DE LA METANACIÓN DE CO ₂ Y BIOGÁS EN LECHO FIJO CON DISTINTAS CONFIGURACIONES DE ALIMENTACIÓN.....	226
<i>Pablo Aragüés-Aldea, Paúl Durán, Víctor Mercader, Eva Francés, José Ángel Peña and Javier Herguido</i>	
P2. COPOLIMERIZACIÓN DE CO ₂ Y OXIDO DE PROPILENO EN PRESENCIA DEL COMPLEJO BIDIMENSIONAL Co-Ni DMC: ESTUDIO CINÉTICO Y MECANÍSTICO	228
<i>Guillermo Penche, María Pilar González Marcos, Juan Ramón González Velasco, Cylar W. Vos and Christopher M. Kozak</i>	

P3. CINÉTICA DE LA METANACIÓN DE CO ₂ SOBRE UN CATALIZADOR OBTENIDO A PARTIR DEL PRECURSOR 10% LaNiO ₃ /CeO ₂	230
<i>Jon Ander Onrubia-Calvo, Beñat Pereda-Ayo, José Antonio González Marcos and Juan Ramón González Velasco</i>	
P4. PRODUCCIÓN DE HMF A PARTIR DE FRUCTOSA EN AUSENCIA DE CENTROS ÁCIDOS PARA SU TRANSFORMACIÓN INTEGRADA EN FDCA	232
<i>Ane Bueno, Nerea Viar, Jesús M. Requies and Iñaki Gandarias</i>	
P5. VALIDACIÓN EXPERIMENTAL DE LA SIMULACIÓN DEL PROCESO HTL CATALÍTICO ASISTIDO.....	234
<i>Sofía Essounani-Mérida, Carlos A. Moreira-Mendoza, Sergio Molina-Ramírez, Marina Cortés-Reyes, M. Concepción Herrera Delgado, M. Ángeles Larrubia and Luis J. Alemany</i>	
P6. HIGHLY DISPERSED CERIA OVER Au/YSZ AND Au/TiO ₂ SURFACES IMPROVING CO-PROX PERFORMANCE	236
<i>Ramón Manzorro, Jose Manuel Montes Monroy, Carmen Mora, Daniel Goma Jiménez, Susana Trasobares, Arturo Martínez Arias, Miguel Ángel Cauqui López, Ana Belén Hungría, Jose Juan Calvino Gámez and José Antonio Pérez Omil</i>	
P7. STRUCTURE SENSITIVITY OF METHANE DECOMPOSITION OVER SUPPORTED Ni CATALYSTS FOR HIGH-PURITY HYDROGEN PRODUCTION	238
<i>Niloufar Atashi, Adrià Palomares Ferrando, Luís Alves, Adelio Mendes and Gonzalo Prieto</i>	
P8. PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO VERDE CON PEROVSKITAS LaMeNiO _{3±δ} (Me = Al y Ca) MEDIANTE CICLOS TERMOQUÍMICOS ACTIVADOS CON ENERGÍA SOLAR TÉRMICA.....	240
<i>Alejandro Pérez, Elisa Díaz, María Orfila, María Linares Serrano, Javier Marugán, Raúl Sanz, Raúl Molina and Juan Ángel Botas</i>	
P9. CATALIZADORES MULTIMETÁLICOS PREPARADOS SOBRE SOPORTES DERIVADOS DE RESIDUOS DE BIOMASA LIGNOCELULÓSICA PARA LA REACCIÓN DE DESCOMPOSICIÓN DEL ÁCIDO FÓRMICO.....	242
<i>Gabriel Jiménez Reina, Jessica Alejandra Chaparro Garnica, Miriam Navlani García and Diego Cazorla Amorós</i>	
P10. TRIMETALLIC CrNiFe AND CoNiFe CATALYSTS PREPARED BY MAGNETRON SPUTTERING FOR ANION EXCHANGE MEMBRANE WATER ELECTROLYZERS (AEMWE).....	244
<i>Celia Gómez Sacedón, Jorge Gil Rostra, Ester López Fernández, Verónica Rodríguez Pintor, Jesús Serrano Jiménez, Pedro Javier Lloreda Jurado, Agustín Rodríguez González-Elipe, Francisco Yubero Valencia and Antonio de Lucas-Consuegra</i>	
P11. BIMETALLIC Pt-Ni AND Pt-Co CATALYSTS FOR HYDROGEN PRODUCTION THROUGH PERHYDROBENZYL TOLUENE DEHYDROGENATION	246
<i>Kevin Alconada and Victoria Laura Barrio</i>	

P12. IMPROVING THE H ₂ PHOTOPRODUCTION BY USING BINARY Cu/TiO ₂ -SrTiO ₃ HETEROJUNCTION.....	248
<i>Marcos González-Tejero, Joyce Gloria Villachica-Llamosas, Alba Ruiz-Aguirre and Gerardo Colón Ibáñez</i>	
P13. REFORMADO CON VAPOR DE AGUA DE COMPUESTOS MODELOS DE LÍQUIDOS DE PIRÓLISIS EMPLEANDO CATALIZADORES DE Ni SOPORTADOS SOBRE CARBONES ACTIVADOS.....	250
<i>Paula Cabrera, Jose Palomo, Francisco J. García-Mateos, Ramiro Ruiz-Rosas, Juana María Rosas, Tomás Cordero and José Rodríguez-Mirasol</i>	
P14. CATALIZADORES Pd/CA PREPARADOS POR IMPRESIÓN 3D PARA LA PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO A PARTIR DE ÁCIDO FÓRMICO EN CONTINUO..	252
<i>Gonzalo Vega, Marina Navarro, Asunción Quintanilla, Irene Díaz-Herrezuelo, Manuel Belmonte and Jose A. Casas</i>	
P15. CATALIZADORES DE Ni Y Co SOPORTADOS EN SEPIOLITA NATURAL APLICADOS EL REFORMADO CON VAPOR DE AGUA DE BIOETANOL	254
<i>Alvaro Miralles-Martínez, Javier Francisco Da Costa-Serra, Ana Nieto Prado, Jorge Carrero Montero, Carmen Jiménez-Borja and Antonio Chica</i>	
P16. HIDROGENÓLISIS DE GLICEROL EN FASE ACUOSA CON H ₂ PRODUCIDO IN-SITU CON CATALIZADORES DE Ni-Ce-Zr: EFECTO DE LA RELACIÓN Ce/Zr ..	256
<i>Norberto Vera, Jose Luis Ayastuy Arizti, Unai Iriarte Velasco and Miguel Ángel Gutiérrez Ortiz</i>	
P17. CATALYSTS DESIGN FOR CO ₂ METHANATION BEYOND IDEAL CONDITIONS: UPGRADING OF BIOMASS GASIFICATION STREAMS	258
<i>Guillermo Torres Sempere, Luis F. Bobadilla, Laura Pastor Pérez, José Antonio Odriozola and Tomás Ramírez Reina</i>	
P18. CATALIZADORES DE Pt/CeO ₂ . EFECTO DE LA MORFOLOGÍA Y DE LA MODIFICACIÓN CON LANTÁNIDOS (La, Pr, Tb) SOBRE SU COMPORTAMIENTO EN LA REACCIÓN DE WATER GAS-SHIFT INVERSA	260
<i>Álvaro Molina, Daniel Goma Jiménez, Rafael Nuez Escalante, Ginesa Blanco Montilla, Almudena Aguinaco Martín, Eduardo Blanco Ollero, Sebastián Collins, Debora Motta Meira, Souad Khannyra, Miguel Ángel Cauqui López and Jose Juan Calvino Gámez</i>	
P19. ORGANOSÍLICES MESOPOROSAS ORDENADAS (PMO) CON UNIDADES DE FTALOCIANINAS DE COBALTO EN SU ESTRUCTURA PARA LA FOTORREDUCCIÓN DE CO ₂	262
<i>María Ángeles Navarro Núñez, Sunanda Sain, Maximilian Wünschek, Christian M Pichler, Francisco José Romero-Salguero, Dolores Esquivel Merino and Souvik Roy</i>	
P20. EMPLEO DE MICROEMULSIONES EN LA REACCIÓN CATALÍTICA DE ETERIFICACIÓN DE LA GLICERINA CON TERT-BUTANOL	264
<i>Rafael Estévez, Maria Madrid-Salvador, Laura Aguado-Deblas, Francisco J. López-Tenllado and Felipa M. Bautista</i>	

P21. PRODUCCIÓN DE 1,5-PENTANODIOL A PARTIR DE DIHIDROPIRANO DERIVADO DE LA BIOMASA.....	266
<i>Irene Martínez Salazar, Francisco Vila Ortiz, David Martín Alonso, Manuel López Granados and Rafael Mariscal López</i>	
P22. CATALIZADORES BIFUNCIONALES BASADOS EN HIERRO Y ZEOLITA PARA LA HIDROGENACIÓN DE CO ₂ A HIDROCARBUROS.....	268
<i>Raúl Murciano and Agustín Martínez</i>	
P23. NANOPARTÍCULAS DE NiO-CeO ₂ SOPORTADAS SOBRE MONOLITOS DE CARBÓN PREPARADOS MEDIANTE IMPRESIÓN 3D PARA LA REACCIÓN DE METANACIÓN DE CO ₂	270
<i>Iván Martínez López, Jose C. Martínez Fuentes, Juan Bueno Ferrer, Arantxa Davó Quiñonero, Esteban Guillén Bas, Esther Bailón García, Dolores Lozano Castelló and Agustín Bueno López</i>	
P24. PREPARATION OF CATALYSTS USING METAL-ORGANIC FRAMEWORKS AS TEMPLATES FOR PHOTO-THERMAL CO ₂ METHANATION.....	272
<i>Amaya Echarte, R. Rodríguez, F. Almazán, M. Lafuente, M. Imizcoz, Ismael Pellejero and Luis M. Gandía</i>	
P25. COMPORTAMIENTO DE CATALIZADORES Ni y Ru SOPORTADOS SOBRE HIDROTALCITAS EN LA REACCIÓN DE METANACIÓN DE CO ₂ : IDENTIFICACIÓN DE LAS ESPECIES ACTIVAS Y ASPECTOS CINÉTICOS.....	274
<i>Zouhair Boukha, Jon Ander De Diego Gutiérrez, Unai De La Torre Larrañaga and Juan Ramón González Velasco</i>	
P26. VALORIZACIÓN DE FURFURAL HACIA PRODUCTOS DE ALTO VALOR AÑADIDO CON ARCILLAS PILAREADAS CON ZrO ₂ O Al ₂ O ₃	276
<i>Salima Es Sih, Juan Antonio Cecilia Buenestado, Cristina García-Sancho, Francisco Franco-Duro, Ramón Moreno Tost and Pedro Maireles Torres</i>	
P27. MULTI-COMPONENT MATERIALS BASED ON MWW-TYPE ZEOLITES LAYERS AND MgAlCe HYDROTALCITES.....	278
<i>Cristina Esteban and Urbano Diaz</i>	
P28. DISEÑO DE CATALIZADORES BASADOS EN Fe SOPORTADO PARA LA REACCIÓN DE OXIDACIÓN DEL FURFURAL.....	279
<i>Noelia Lázaro Ronco, Marina Ronda Leal, Antonio Pineda Pineda and Rafael Luque Álvarez de Sotomayor</i>	
P29. METAL ORGANIC FRAMEWORKS AS CATALYSTS FOR THE FORMOSE REACTION.....	281
<i>Valentina Balloi, Juan Carlos Serrano Ruiz and Manuel Antonio Diaz Perez</i>	
P30. SINTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES DE Ni y Co SOPORTADOS EN OXIDOS MIXTOS DE CERIO, CIRNONIO Y SAMARIO PARA REFORMADO SECO DE METANO.....	283
<i>Karen Cecilia Pájaro Ávila, Arturo Martínez Arias and Vicente Cortés Corberán</i>	

P31. EFECTO DE LAS ESPECIES DE FOSFURO EN LA HIDROGENACIÓN SELECTIVA DE 1-CLORO-4-NITROBENCENO	285
<i>Edgar Stiven Duran Uribe, Enrique Vicente Ramos Fernández and Antonio Sepúlveda Escribano</i>	
P32. Ru NANO PARTICLES SUPPORTED ON SILICA-ALUMINA MIXED OXIDES AS HIGHLY ACTIVE CATALYSTS FOR BIOMASS VALORIZATION	287
<i>Chaima Zoulikha Tabet Zatlá, Sumeya Bedrane, Nihel Dib, Redouane Bachir, Juan Carlos Hernández Garrido, Miguel Ángel Cauqui López and Jose Juan Calvino Gámez</i>	
P33. HIGH SURFACE AREA Ni-Ba AND Ni-La PEROVSKITES (NiBaO ₃) AND HEXAALUMINATES (NiBaAl ₁₁ O ₁₉) AS CATALYSTS FOR LOW TEMPERATURE CO ₂ HYDROGENATION	288
<i>Juan Pedro Holgado Vázquez, Mohamed Hamriti and Alfonso Caballero Martínez</i>	
P34. OBTENCIÓN DE ÁCIDO SUCCÍNICO DESDE ÁCIDO MALEICO MEDIANTE TRANSFERENCIA CATALÍTICA DE H ₂ USANDO ÁCIDO FÓRMICO COMO AGENTE HIDROGENANTE Y CATALIZADORES DE Pd/C.....	290
<i>Victoria de Los Ángeles Francés Pérez, Ana Orozco-Saumell, Pedro Maireles Torres, Francisco Vila, David Martín Alonso, Rafael Mariscal López and Manuel López Granados</i>	
P35. SÍNTESIS DE PRECURSORES DE SURFACTANTES BIODEGRADABLES A PARTIR DEL 5-HIDROXIMETILFURFURAL MEDIANTE UNA REACCIÓN QUIMIO-ENZIMÁTICA EN CASCADA	292
<i>Carlos Moriana Herraiz, Karen S. Sulay, María José Climent, Sara Iborra and Avelino Corma</i>	
P36. CATALIZADORES DE Ru SOPORTADO SOBRE HIDROTALCITAS CON DIFERENTE RELACIÓN Mg/Al PARA LA HIDROGENACIÓN DE FENOL	294
<i>Nadia Benmebirouk-Pareja, Isabel Barroso Martín, Daniel Ballesteros Plata, Juan Antonio Cecilia Buenestado, Antonia Infantes-Molina and Enrique Rodríguez Castellón</i>	
P37. NANOESTRUCTURAS TERNARIAS TIPO CORE@SHELL: Au@Mo(W)S ₂ PARA LA REACCIÓN DE EVOLUCIÓN DE HIDRÓGENO	296
<i>Antonio Jesús Medina Olivera, Juan José Quintana González, Ron Sung, Juan Carlos Hernández Garrido and Luc Cyrille Jacques Lajaunie</i>	
P38. PROCESO COMBINADO DE HIDRÓLISIS-DESOXIGENACIÓN ALTERNATIVO A LA PRODUCCIÓN DE HVO EMPLEANDO PtNi/Al ₂ O ₃ + Pd/C ..	298
<i>Vanesa Domínguez, M. Concepción Herrera Delgado, M. Ángeles Larrubia, M. Venegas-Calderón, J.J. Salas and Luis J. Alemany</i>	
P39. CATALIZADORES METÁLICOS DE Cu y Co SOPORTADOS EN SÍLICE HMS DOPADA CON Zr PARA LA OBTENCIÓN DE PRODUCTOS DE VALOR AÑADIDO POR HIDROGENACIÓN DE FURFURAL	300
<i>Rocío Maderuelo Solera, Juan Antonio Cecilia Buenestado, Cristina García-Sancho, Ramón Moreno Tost, Josefa María Mérida Robles and Pedro Maireles Torres</i>	

P40. SÍNTESIS DE FOTOCATALIZADORES BASADOS EN NITRUROS DE CARBONO PARA REDUCCIÓN DE CO ₂ Y DESCOMPOSICIÓN DE H ₂ O	302
<i>Saloa Vaquero-Vílchez, Patrick Nimax, Pedro Luis Arias Ergueta and Iker Aguirreabal-Telleria</i>	
P41. INVESTIGATION ON SYNERGETIC MECHANISM OF PALLADIUM-Ga ₂ O ₃ CATALYSTS FOR OXIDATIVE ETHANE DEHYDROGENATION	304
<i>Minjie Zhao, Beatriz María Moreno Torralbo, Joaquín Martínez Triguero, José Manuel López Nieto and Patricia Concepción Heydorn</i>	
P42. PROMOTING GADOLLINIUM-DOPED CERIA VIA EXSOLUTION OF METALLIC ALLOYED NANOPARTICLES	306
<i>Andrés López-García, Álvaro Represa, María Inmaculada Valls, Ana Belén Hungría, Alfonso Juan Carrillo and José Manuel Serra</i>	
P43. PHOTOCATALYTIC DEGRADATION OF AMOXICILLIN UPON SUNLIGHT IRRADIATION USING A MACROCOMPOSITE PHOTOCATALYST	307
<i>Saad Slimani Tlemceni, Zenydia Marin and Moisés Canle</i>	
P44. INMOVILIZACIÓN DE FOTOCATALIZADORES BASADOS EN g-C ₃ N ₄ PARA LA DEGRADACIÓN DE FÁRMACOS CITOSTÁTICOS	308
<i>Miriam Barbero Ramírez, Álvaro Pérez-Molina, Sergio Morales-Torres, Francisco J. Maldonado-Hódar and Luisa M. Pastrana-Martínez</i>	
P45. SÍNTESIS DE CERIA COMO SOPORTE DE CATALIZADORES Co ₃ O ₄ /CeO ₂ PARA LA OXIDACIÓN COMPLETA DE METANO	310
<i>Andoni Choya, Beatriz De Rivas, Jose Ignacio Gutiérrez-Ortiz and Ruben Lopez-Fonseca</i>	
P46. MOFs COMO PRECURSORES DE CATALIZADORES BASADOS EN ÓXIDO DE CERIO DOPADO CON LANTÁNIDOS PARA LA REACCIÓN INVERSA DE DESPLAZAMIENTO DE GAS DE AGUA	312
<i>Carlos Martínez Gómez, Raluca Loredana Vasile, M. Concepción Herrera Delgado, Belén Bachiller Baeza, Felipe Gándara Barragán and María Consuelo Álvarez Galván</i>	
P47. ELIMINACIÓN DE COMPUESTOS TÓXICOS ORGANOFOSFORADOS EN AGUA CON MOF-808	314
<i>Bryam Quintanilla, Cristobal Carrillo, Maria Pilar Pina and Reyes Mallada</i>	
P48. ELIMINACIÓN CATALÍTICA DE CONTAMINANTES CLORADOS EN AGUA ..	316
<i>Adrián Plá-Hernández, Fernando Rey and A. Eduardo Palomares</i>	
P49. CATALIZADORES BASADOS EN NiO: CO ₂ A PARTIR DE CO COMO REACCIÓN TEST PARA REACCIONES DE DESHIDROGENACIÓN OXIDATIVA DE ALCANOS	318
<i>Ginebra Sánchez, Adrián García, Agustín De Arriba, Ana Dejoz, Rut Sanchis, Rita Sánchez-Tovar, Patricia Concepción Heydorn, José Manuel López Nieto and Benjamín Solsona</i>	

P50. EFECTO DE Ru COMO PROMOTOR EN CATALIZADORES Co/TiO ₂ PARA LA SÍNTESIS DE FISCHER-TROPSCH.....	320
<i>Francisco Jesús Platero Moreno, Juan Pedro Holgado Vázquez, Alfonso Caballero Martínez and Gerardo Colón Ibáñez</i>	
P51. REDUCCIÓN DE NITRATO A AMONIACO SOBRE CATALIZADORES DE RUTENIO.....	322
<i>Alejandro Herrero Pizarro, Laura Collado, Marta Liras and Víctor Antonio de La Peña O'Shea</i>	
P52. A FIRST-PRINCIPLES UNDERSTANDING OF THE CO-ASSISTED NO REDUCTION OVER ULTRA-LOW METAL CONTENT (Pt, Ag, Co or Cu) SUPPORTED ON CERIA-ZIRCONIA.....	324
<i>Juan Carlos Martínez Munuera, Lidia Castoldi, Luca Lietti and Avelina García García</i>	
P53. SUPPORT MORPHOLOGY EFFECT ON LOW LOADING Ru/Zr-CeO ₂ CATALYSTS TOWARDS CO ₂ METHANATION.....	326
<i>Souad Khannyra, Álvaro Molina, Rafael Nuez Escalante, Daniel Goma Jiménez, María del Pilar Yeste, Ginesa Blanco Montilla, Miguel Ángel Cauqui López and Jose Juan Calvino Gámez</i>	
P54. DETECCIÓN DE LA PRESENCIA DE PRODUCTOS ACELERANTES DE LA COMBUSTIÓN EN ESCENARIOS DE INCENDIOS MEDIANTE EL USO DE ZEOLITAS Y MOFS.....	328
<i>Karen Martí Torres, Joaquín Martínez Triguero, Vicent Pons Grau and Óscar R. Herrera Tarazón</i>	
P55. REACCIONES DE ACETALIZACIÓN DE GLICEROL CON ACETONA SOBRE SISTEMAS WO ₃ -TiO ₂	330
<i>Alejandro Ariza Pérez, Juan Martín-Gómez, Francisco J. López Tenllado, María del Carmen Herrera-Beurnio, Juan Carlos Escamilla-Mejía, Jesús Hidalgo-Carrillo, Alberto Marinas and Francisco J. Urbano</i>	
P56. INMOVILIZACIÓN DE BIOCATALIZADORES EN MONOLITOS PARA LA ELIMINACIÓN DE COMPUESTOS ORGÁNICOS EN AGUA.....	332
<i>Aitor Ontoria-Jiménez, Leire Unanue, Ismael Pellejero, Ana Beloqui and Oihane Sanz</i>	
P57. ANÁLISIS DEL RENDIMIENTO DE Cu-CHA-ZEOLITAS EN EL SISTEMA CATALÍTICO DeNO _x HÍBRIDO NSR-SCR PARA MOTORES DIESEL.....	334
<i>Sergio Molina-Ramírez, Marina Cortés-Reyes, M. Concepción Herrera Delgado, M. Ángeles Larrubia and Luis J. Alemany</i>	
P58. CATALIZADORES VC/Al ₂ O ₃ , NbC/Al ₂ O ₃ y TaC/Al ₂ O ₃ PARA LA REDUCCION SELECTIVA DE CO ₂	336
<i>Arturo Pajares, Narcis Homs and Pilar Ramírez de la Piscina</i>	
P59. OXIDOS METÁLICOS SOPORTADOS PARA LA DESHIDROGENACIÓN OXIDATIVA DE ETANO CON CO ₂ COMO AGENTE OXIDANTE.....	338
<i>Beatriz María Moreno Torralbo, Patricia Concepción Heydorn, Joaquín Martínez Triguero and José Manuel López Nieto</i>	

P60. SINTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE HIDROTALCITAS BASADAS EN COBALTO APLICADAS A LA FOTOREDUCCIÓN DE CO ₂	340
<i>Daniel Cosano, Marta Estrada, María Ángeles Navarro Núñez, Dolores Esquivel Merino, César Jiménez Sanchidrián, Francisco José Romero-Salguero and José Rafael Ruiz Arrebola</i>	
P61. REGULACIÓN DE LA RESPUESTA FOTOCATALÍTICA DE CLÚSTERES DE ORO SOPORTADOS MEDIANTE SU INTERACCIÓN CON GRUPOS FUNCIONALES QUE CONTIENEN NITRÓGENO O AZUFRE	342
<i>Aranda Diego, Javier Agúndez, Carlos Márquez-Álvarez, Álvaro Mayoral and Joaquín Pérez Pariente</i>	
P62. INFLUENCIA DEL TAMAÑO DE LAS NANOPARTÍCULAS DE ORO EN LA OXIDACIÓN FOTOCATALÍTICA DE NO PARA CATALIZADORES Au/TiO ₂ CON BAJA CARGA	344
<i>Manuel Luna Aguilera, Álvaro Cruceira, Ana Díaz, Hilario Vidal Muñoz, María Jesús Mosquera and Jose Manuel Gatica Casas</i>	
P63. PREPARACIÓN DE FOTOCATALIZADORES BASADOS EN SULFUROS METÁLICOS Y TITANIA PARA LA OBTENCIÓN DE HIDRÓGENO POR FOTOREFORMADO	346
<i>Sergio Belda Marco, Alejandro Saez Marhuenda, Cristina Antón Davía, Jorge Rodríguez Chaparro, María Ángeles Lillo Ródenas and María del Carmen Román Martínez</i>	
P64. NUEVAS RUTAS PARA LA PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO VERDE: DESARROLLO DE SOPORTES FOTOCATALÍTICOS MEDIANTE FABRICACIÓN ADITIVA	348
<i>Mireya Carvela Soler, Daniel Mesas Manzano, Alba María Chalán Merchán, María José Torres Gómez-Calcerrada and Hermenegildo García Gómez</i>	
P65. CONVERSIÓN SELECTIVA DE AZÚCARES DERIVADOS DE BIOMASA A ÁCIDO LÁCTICO CON CATALIZADORES ÁCIDOS (Yb ³⁺ , Er ³⁺ Y Ce ³⁺)	350
<i>Alejandro Bermejo López, Alba Esther Illera Gigante, Rodrigo Melgosa Gómez, Sagrario Beltrán Calvo, Juan Ramón González Velasco and Maria Teresa Sanz Diez</i>	
P66. PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO Y NANOTUBOS DE CARBONO EN EL CRAQUEO DE LOS GASES DE PIRÓLISIS DE UNA MEZCLA DE PLÁSTICOS CON CATALIZADORES BASADOS EN NÍQUEL Y SEPIOLITA	352
<i>Rafael Moreno Mazuecos, Rafael Rodríguez Solís, Gabriel Blázquez García, Antonio Pérez Muñoz, Mario Jesús Muñoz Batista, M. Ángeles Martín Lara and Mónica Calero de Hoces</i>	
P67. EFECTO DE LA ESTRUCTURA CRISTALINA DE MATERIALES BASADOS EN MnO ₂ PARA LA PRODUCCIÓN DE ÁCIDO FÓRMICO	354
<i>Debora Álvarez Hernández, María Isabel Domínguez, Marcela Martínez Tejada, Svetlana Ivanova and Miguel Ángel Centeno Gallego</i>	

P68. CONVERSIÓN SELECTIVA DE AZÚCARES EN LACTATO DE METILO CON CATALIZADORES NANOESTRUCTURADOS DESLAMINADOS	355
<i>Óscar de la Iglesia, Marta Navarro, Beatriz Murillo, Beatriz Zornoza, César Rubio, Carlos Téllez and Joaquín Coronas</i>	
P69. UTILIZACIÓN DE CATALIZADORES DE HIDROTAMIENTO DESACTIVADOS EN REFINERÍA PARA LA HIDROGENACIÓN DE ACEITES DE PIRÓLISIS DE PLÁSTICOS	357
<i>Sergio Cañete, Laura Faba and Salvador Ordóñez</i>	
P70. PIRÓLISIS CATALÍTICA DE LIGNOCELLULOSA EN REGIMEN CONTINUO SOBRE CATALIZADORES n-ZSM-5 Y ZrO ₂ /n-ZSM-5	359
<i>Maurizio Pagano, Héctor Hernando, Jennifer Cueto, Inés Moreno and David Serrano</i>	
P71. ONE-POT SOLVOTHERMAL TRANSFORMATION OF ALGINIC ACID INTO HIGH-ADDED VALUE FURAN-DERIVED MOLECULES	361
<i>Gabriela Rodríguez Carballo, Marina González Moreno, Josefa María Mérida Robles, Cristina García-Sancho, Ramón Moreno Tost and Pedro Maireles Torres</i>	
P72. IS WATER ASSISTED H ₂ O A VIABLE ROUTE FOR BIOFUEL PRODUCTION? USING RU-BASED CATALYSTS AND MODEL COMPOUNDS AS CASE OF STUDY	363
<i>Sergio Carrasco Ruiz, Silvia Parrilla Lahoz, Anna Penkova, José Antonio Odriozola, José Luis Santos, Tomás Ramírez Reina and Laura Pastor Pérez</i>	
P73. DESARROLLO DE CATALIZADORES ORR A PARTIR DE UN RESIDUO AGROINDUSTRIAL (ALPERUJO) OPTIMOS PARA LA DEGRADACION ELECTRO FENTON DE TETRACICLINA	365
<i>Edgar Fajardo Puerto, Abdelhakim Elmouwahidi, Esther Bailón García, Agustín F. Pérez Cadenas and Francisco Carrasco-Marín</i>	
P74. CATALIZADORES PARA LA OXIDACIÓN COMPLETA DE ACETONA A PARTIR DEL RECICLAJE DE TWCs AGOTADOS	367
<i>Carolina De Los Santos, Hilario Vidal, Patrice Portugau, Jorge Castiglioni, Natasha Di Benedetto, Leopoldo Suescun and Jose Manuel Gatica Casas</i>	
P75. THE EFFECT OF ZEOLITE FRAMEWORK TOPOLOGY ON METHYL ACETATE ESTER HYDROLYSIS IN THE CONTEXT OF TANDEM KETONIZATION PROCESSES	369
<i>Raquel Peláez, Eva Andrés, Adrián Rielves and Gonzalo Prieto</i>	
P76. PRODUCTION OF ADVANCED BIODIESEL FROM ANIMAL WASTES USING SUPERCRITICAL CONDITIONS	371
<i>Joaquín Martínez Triguero, Juan Diego Vidal, Susana Valencia and Antonio Chica</i>	
P77. MEJORA DE LA PRODUCCIÓN DE CORRIENTES DE METANO E HIDRÓGENO MEDIANTE GASIFICACIÓN CATALÍTICA DE BIOMASA RESIDUAL	373
<i>Rocío Camacho-Gil, Carlos A. Moreira-Mendoza, Sergio Molina-Ramírez, Marina Cortés-Reyes, M. Concepción Herrera, M. Ángeles Larrubia and Luis J. Alemany</i>	

P78. BIOMASA Y RESIDUOS COMO PRECURSORES DE LA PRODUCCIÓN ACOPLADA DE HIDRÓGENO Y METANO EN EL NUEVO ESCENARIO DE TRANSICIÓN ENERGÉTICA INDUSTRIAL	375
<i>Ana Urueña, David Díez, Desirée Durán and D. Hidalgo</i>	
P79. HYDROGENATION OF CO ₂ INTO METHANOL BY A MULTIMETALLIC CATALYST OVER ALUMINUM MICRO FIBROUS NETWORK STRUCTURE/HYDROTALCITE ADSORBENT	377
<i>David Díez, Desirée Durán and Ana Urueña</i>	
P80. HIDROGENACION DE 5-HIDROXIMETILFURFURAL EN DISOLUCION ACUOSA EN FURANODIOLES UTILIZANDO CATALIZADORES DE METALES NO NOBLES EN REACTOR DE LECHO FIJO	379
<i>Karen Sulay Arias, Beatriz Hurtado, María José Climent, Sara Iborra and Avelino Corma</i>	
P81. ESTUDIO CINÉTICO DE LA HIDROGENACIÓN DEL FURFURAL A ALCOHOL FURFURÍLICO EN FASE LÍQUIDA Y LA POSTERIOR VALIDACIÓN TECNO-ECONÓMICA DEL PROCESO	381
<i>Nerea Viar, Iñaki Gandarias and Ion Agirre</i>	
P82. PRODUCCIÓN DE γ -VALEROLACTONA A PARTIR DE FURFURAL USANDO CATALIZADORES DE ZIRCONIO SOPORTADOS SOBRE MATERIALES NO ZEOLÍTICOS	383
<i>Adrián García, Ginebra Sánchez, Elianny Da Silva and Benjamín Solsona</i>	
P83. REACCIONES DE (FOTO)ACETALIZACIÓN DE ALDEHÍDOS DE ÍTERES EN QUÍMICA FINA CON GLICEROL, SOBRE CATALIZADORES DE TiO ₂ Y WO ₃ ..	385
<i>Adrián Álvarez Malagón, Diego Sánchez Pulido, Francisco J. López-Tenllado, Alejandro Ariza Pérez, Juan Martín-Gómez, Jesús Hidalgo-Carrillo, Rafael Estévez, Alberto Marinas and Francisco J. Urbano</i>	
P84. PRODUCCIÓN DE H ₂ POR DESCOMPOSICIÓN DE NH ₃ MEDIANTE CATALIZADORES Co/CARBURO	387
<i>Marina Pinzon Garcia, Maria del Prado Caballero, Amaya Romero, Antonio de Lucas-Consuegra, Ana Raquel de la Osa Puebla and Paula Sánchez Paredes</i>	
P85. CICLOS DE CARGA Y DESCARGA DE HIDRÓGENO EN CATALIZADORES BASADOS EN Pd/C	389
<i>Maria Ribota Pelaez, María Isabel Domínguez, Miguel Ángel Centeno Gallego and Svetlana Ivanova</i>	
P86. ESPINELAS DE Ni-Al Y Co-Al COMO CATALIZADORES PARA REFORMADO SECO DE BIOGÁS. INFLUENCIA DEL MÉTODO DE SÍNTESIS Y LA INCORPORACIÓN DE K SOBRE LA ACTIVIDAD, SELECTIVIDAD Y ESTABILIDAD DEL CATALIZADOR	390
<i>Sofía Peña Fernández-Pacheco, Javier Francisco Da Costa-Serra, Carmen Jiménez-Borja, Diego Úbeda, Jose Sánchez-Lújan and Antonio Chica</i>	

P87. SELECCIÓN INTELIGENTE DE MATERIALES PARA LA PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO SOLAR.....	392
<i>Laura Molina Nogal, Jonathan Perry, Krishna Ghose, Silvia Jiménez-Fernández, Alberto De la Calle, Alfonso Vidal, Juan Manuel Coronado Carneiro and Alicia Bayón</i>	
P88. FOTOSENSIBILIZADORES MULTIFUNCIONALES DE RUTENIO ANCLADOS EN REDES METAL-ORGÁNICAS FUNCIONALIZADAS PARA PRODUCCIÓN FOTOCATALÍTICA DE HIDRÓGENO.....	394
<i>Raúl Rojas Luna, Juan Amaro Gahete, Dolores Gema Gil Gavilán, Miguel Castillo Rodríguez, César Jiménez Sanchidrián, José Rafael Ruiz Arrebola, Dolores Esquivel Merino and Francisco José Romero-Salguero</i>	
P89. SÍNTESIS DE UN MATERIAL HÍBRIDO CON COMPLEJOS DE COBALOXIMA COMO CATALIZADOR EN PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO	396
<i>María Ángeles Navarro Núñez, Miguel Angel Martín Neri, Daniel Cosano, Raúl Rojas Luna, Juan Amaro Gahete, Dolores Gema Gil Gavilán, José Rafael Ruiz Arrebola, César Jiménez Sanchidrián, Francisco José Romero-Salguero and Dolores Esquivel Merino</i>	
P90. ESTUDIO DE LA DESACTIVACIÓN DE CATALIZADORES Pd/CA EN LA PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO A PARTIR DE ÁCIDO FÓRMICO	398
<i>Celia Martín, Asunción Quintanilla and Jose A. Casas</i>	
P91. CONDENSACIÓN DE FURFURAL CON CICLOPENTANONA SOBRE CATALIZADORES BÁSICOS DE ÓXIDOS METÁLICOS MIXTOS PARA LA OBTENCIÓN DE PRECURSORES DE COMBUSTIBLES DE AVIÓN.....	400
<i>Francisco Cernicharo-Toledo, Lydia Alonso-Peñalva and Marcelo Domine</i>	
P92. CATALIZADORES DE NIQUEL SOPORTADO SOBRE HIDROXIAPATITA OBTENIDA A PARTIR DE RESIDUOS DE LA INDUSTRIA AZUCARERA. COMPORTAMIENTO EN LA REACCIÓN DE METANACIÓN DE CO ₂	402
<i>Daniel Goma Jiménez, Miguel Suffo Pino, José María Pintado Caña and Miguel Ángel Cauqui López</i>	
P93. ESTUDIO DE CATALIZADORES Ni-ALCALINO NO SOPORTADOS PARA LA TECNOLOGÍA DE CONVERSIÓN INTEGRADA CO ₂ -SR A PARTIR DE GASES DE EFECTO INVERNADERO	404
<i>Sofía Essounani-Mérida, Daniel Alvial-Olave, Sergio Molina-Ramírez, Marina Cortés-Reyes, M. Concepción Herrera, M. Ángeles Larrubia and Luis J. Alemany</i>	
P94. LOW OXIDATION STATE Ru SITES STABILISED IN CARBON DOPED RuO ₂ WITH LOW TEMPERATURE CO ₂ ACTIVATION TO METHANE.....	406
<i>Carmen Tébar Soler, Vlad Martin-Diaconescu, Laura Simonelli, Alexander Missyul, Virginia Perez-Dieste, Villar-García, Jean-Blaise Brubach, Pascale Roy, Miguel Lopez-Haro, Jose Juan Calvino Gámez, Patricia Concepción Heydorn and Avelino Corma</i>	

P95. WHEN THE CATALYTIC PYROLYSIS OF A REAL MIXTURE OF POST-CONSUMER PLASTIC WASTE MEETS WITH THE CURRENT ENERGY SCENERY	408
<i>Marco F. Paucar-Sánchez, M. Ángeles Martín Lara, Mónica Calero de Hoces, Gabriel Blázquez García, Rafael Rodríguez Solís, Antonio Pérez Muñoz and Mario Jesús Muñoz Batista</i>	
P96. EFECTO DE LA QUÍMICA SUPERFICIAL DEL CARBÓN EN EL DISEÑO DE CATALIZADORES Ru/C PARA LA TRANSFORMACIÓN DE ÁCIDO LEVULÍNICO EN γ -VALEROLACTONA.....	410
<i>Zaira Ruiz Bernal, María Ángeles Lillo Ródenas and María del Carmen Román Martínez</i>	
P97. FOTO-DEGRADACIÓN-DESINFECCIÓN DE AGUAS REALES UTILIZANDO CATALIZADORES INMOVILIZADOS DE Ga ₂ O ₃ /TiO ₂	412
<i>Elizabeth Deza Martí, Paula Vidal, Alberto Garrido Schaeffer, Manuel Ferrer and Marisol Faraldos</i>	
P98. INCORPORACIÓN DE FOTOCATALIZADORES EN POLIAMIDA	414
<i>Javier Midón, Elena Piera, Miguel Ángel Caballero and Reyes Mallada</i>	
P99. ESTUDIO DE LAS CONDICIONES DE OPERACIÓN DEL PROCESO DE METANACIÓN MEJORADA CON ABSORCIÓN DE H ₂ O MEDIANTE ÓXIDO DE CALCIO.....	416
<i>Yusbeli Cathaysa García Sánchez, Isabel Martínez Berges and Gemma Grasa Adiego</i>	
P100. MATERIALES SILÍCEOS MESOPOROSOS ÁCIDOS CON DIFERENTE ESTRUCTURA Y TAMAÑO DE PORO PARA LA PRODUCCIÓN DE PRECURSORES DE COMBUSTIBLES SOSTENIBLES DE AVIACIÓN	418
<i>Antonio Martín Rengel, Esther Arribas Yuste, Marta Paniagua Martín, Gabriel Morales Sánchez and Juan Antonio Melero Hernández</i>	
P101. DESARROLLO DE PROCESOS DE SÍNTESIS DE BIOCOMBUSTIBLES LÍQUIDOS AVANZADOS.....	420
<i>Cristina Peinado Cebrián, Dalia Liuzzi, José Miguel Campos Martín, Patricia Reñones Brasa and Sergio Rojas</i>	
P102. CATALIZADORES DE Ni PARA LA OBTENCIÓN DE BIOCOMBUSTIBLES MEDIANTE LA HIDRODESOXIGENACIÓN DE GUAIACOL	422
<i>Anna Casadó, María Dolores González, Joan Josep Carvajal and Yolanda Cesteros</i>	
P103. CATALYTIC DEHYDRATION OF SYNTHETIC HIGHER ALCOHOLS TO HIGHER ETHERS OVER TUNGSTATED ZIRCONIA	424
<i>Laura Latorre Valverde, Alberto Rodríguez Gómez and Gonzalo Prieto</i>	
P104. OXIDATIVE UPGRADING OF FURFURAL TO SUCCINIC ACID USING DIFFERENT Au/MgAlZr CATALYSTS DERIVED FROM HYDROTALCITE-LIKE PRECURSORS	426
<i>Nihel Dib, Redouane Bachir, Chaima Zoulikha Tabet Zatlá, Sumeya Bedrane, Ginesa Blanco Montilla and Jose Juan Calvino Gámez</i>	

P105. VARIABLES QUE AFECTAN AL REORDENAMIENTO DEL ANILLO FURÁNICO DE 5-HIDROXIMETILFURFURAL CON CATALIZADORES DE Ni.....	428
<i>María V. Morales, José María Conesa Alonso, Eduardo Campos Castellanos, Antonio Guerrero-Ruiz and Inmaculada Rodríguez-Ramos</i>	
P106. ANALISIS NANOESTRUCTURAL 3D CUANTITATIVO DEL PAPEL DE LA INTERFASE METAL SOPORTE EN LA ACTIVIDAD DE CATALIZADORES Pd/CeO ₂ EN OXIDACIÓN DE CO.....	430
<i>José Marqueses, Ramón Manzorro, Antonio Jesús Jiménez-Benítez, Jose Juan Calvino Gámez, Ana Belén Hungría and Miguel López-Haro</i>	
P107. SÍNTESIS DE FISCHER-TROPSCH SOBRE CATALIZADORES DE HIERRO DISPERSO EN FIBRAS DE ZIRCONIA OBTENIDAS MEDIANTE LA TÉCNICA DE ELECTROHILADO	432
<i>Miguel Ángel Rodríguez Cano, María José Valero Romero, Ramiro Ruiz-Rosas, Juana María Rosas, José Rodríguez-Mirasol and Tomás Cordero</i>	
P108. SÍNTESIS DE SISTEMAS DE Pt/TiO ₂ POR FOTODEPOSICIÓN: EFECTO DE LA INCORPORACIÓN DIRECTA O SECUENCIAL DE METAL.....	434
<i>María del Carmen Herrera-Beurnio, Ana María Carozo, Francisco J. López-Tenllado, Jesús Hidalgo-Carrillo, Juan Martín-Gómez, Rafael Estévez, Francisco J. Urbano and Alberto Marinas</i>	
P109. N, P-DOPED COBALT NANOPARTICLES AS HETEROGENEOUS CATALYSTS FOR DIRECT SYNTHESIS OF BENZIMIDAZOLES IN AQUO MEDIA ..	436
<i>Jose Luis del Río Rodríguez, Silvia Gutierrez Tarrío and Pascual Oña Burgos</i>	
P110. ZEOLITAS ZSM-5 MODIFICADAS CON Ga Y Zn. CARACTERIZACIÓN Y PROPIEDADES CATALÍTICAS.....	438
<i>Luis F. Aguilar, Julia Aguilar-Pliego, Misael Garcia, Marisol Grande Casas, Carlos Márquez-Álvarez and Enrique Sastre</i>	
P111. CONVERSIÓN DE HMF A POLIOLES MEDIANTE EL USO DE CATALIZADORES SOPORTADOS SOBRE ALÚMINA.....	440
<i>Aitziber Iriondo, Paula Diaz, Denis Lopez and Jesús M. Requies</i>	
P112. Del HKUST-1 al NENU-5	442
<i>David Villalgorido Hernández, Enrique Vicente Ramos Fernández and Javier Narciso</i>	
P113. SISTEMAS CATALÍTICOS SOPORTADOS EN FILTROS POLIMÉRICOS MEDIANTE AEROGRAFÍA PARA INACTIVACIÓN DE VIRUS Y BACTERIAS	444
<i>Alicia Gómez López, Ángela Vázquez Calvo, Paula Llanos Fdz-Valmayor, Ana Serrano Lotina, Mayte García Castej, Rocío Martín, Antonio Alcamí and Miguel Ángel Bañares</i>	
P114. HIDROGENÓLISIS DE GLICEROL EN FASE ACUOSA CON H ₂ ENDÓGENO SOBRE CATALIZADORES DE Ni Y Mo: EFECTO DE LA VELOCIDAD ESPACIAL EN LA DISTRIBUCIÓN DE PRODUCTOS	446
<i>Galder Llorente Conde, Daniel Gallego García, Jose Luis Ayastuy Arizti, Unai Iriarte Velasco and Miguel Ángel Gutiérrez Ortiz</i>	

- P115. EFECTO DE LOS CLUSTERING DE AL EN HIDROTALCITAS DE Mg-Al PARA LA OXIDACIÓN CATALÍTICA DE BAEYER-VILLIGER..... 448
Daniel Cosano, Alvaro Seijas, Victor Oestreicher, Gonzalo Abellán and José Rafael Ruiz Arrebola
- P116. GENERACIÓN DE MESOPOROSIDAD EN ZEOLITA OMEGA MEDIANTE TRATAMIENTOS POSTSÍNTESIS CON SURFACTANTES..... 450
Joaquín Pérez Pariente, Alejandro Vidal de la Fuente, Amel Mekki, Boudhjer Boukoussa, Marisol Grande Casas, Enrique Sastre, Carlos Márquez-Álvarez and Manuel Sánchez-Sánchez
- P117. CATALIZADORES SOPORTADOS EN NANOFIBRAS DE CARBONO PARA LA PRODUCCIÓN DE BIOCOMBUSTIBLE A PARTIR DE CERAS FISCHER-TROPSCH..... 452
Christian Di Stasi, María Andrades, Alejandro Ayala-Cortés, Daniel Torres, José Luis Pinilla and Isabel Suelves
- P118. SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND CATALYTIC PROPERTIES FOR THE ETHANOL TRANSFORMATION OF La-Mg HYDROTALCITES 454
Daniel Ballesteros Plata, Juan Antonio Cecilia Buenestado, Isabel Barroso Martín, Antonia Infantes-Molina, G. Balestra, Tommaso Tabanelli, Fabrizio Cavani, José Manuel López Nieto, Maia Montaña and Enrique Rodríguez Castellón
- P119. Ba_{0.9}A_{0.1}MnO₃ (A=Mg, Ce, La) PEROVSKITE-TYPE CATALYSTS FOR CO OXIDATION IN SIMULATED GDI EXHAUST CONDITIONS..... 456
Ghezali Nawel, Álvaro Díaz Verde and María José Illán Gómez
- P120. PRODUCCIÓN FOTOCATALÍTICA DE HIDRÓGENO POR SISTEMAS BIOINSPIRADOS DE Pt-TiO₂-g-C₃N₄..... 458
María del Carmen Herrera-Beurnio, Francisco J. López-Tenllado, Jesús Hidalgo-Carrillo, Juan Martín-Gómez, Rafael Estévez, Francisco J. Urbano and Alberto Marinas
- P121. CHARACTERISATION AND CATALYTIC PERFORMANCE TOWARDS GDI SOOT COMBUSTION OF CERIA AND CERIA-PRASEODYMIA BASED CATALYSTS: COPPER VERSUS MANGANESE AS ACTIVE PHASE..... 460
Imene Mekki Mekki, Amalia García Cuenca and Avelina García García
- P122. STRUCTURE-ACTIVITY RELATIONSHIPS IN THE AMMOXIMATION OF CYCLOPENTANONE USING TS-1 CATALYST 462
Ana Orozco-Saumell, Irene Martínez Salazar, José Manuel Jiménez Martín, David Martín Alonso, Francisco Vila, Jose Iglesias Morán, Rafael Mariscal López and Manuel López Granados
- P123. IN SITU UV-VISIBLE SPECTROSCOPIC ANALYSIS OF ACTIVE SITES ON RHENIUM SUPPORTED CATALYSTS FOR HETEROGENEOUS METHANOL CARBONYLATION..... 464
Ligia A. Luque-Álvarez, Luis F. Bobadilla, Miguel Ángel Centeno Gallego and José Antonio Odriozola

- P124. RECUBRIMIENTOS DE OXIDOS SOBRE NANOESTRUCTURAS DE CARBON EN CATALIZADORES PARA LA COMBUSTION DE COV'S 466
Jaro Richard Rensch, Luisa M. Pastrana-Martínez, Sergio Morales-Torres and Francisco J. Maldonado-Hódar
- P125. Pt AND Pd SUPPORTED ON CRYPTOMELANE CATALYSTS FOR AEROBIC SELECTIVE OXIDATION OF BENZYL ALCOHOL..... 468
Huiyan Pan, Xiaowei Chen, Alberto Villa, Carlos López-Cartes, Enqi Bu, Iñigo Pérez and Juan José Delgado
- P126. REFORMADO SECO DE METANO UTILIZANDO PEROVSKITAS $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{FeO}_3$ MODIFICADAS CON Ni..... 470
María Romay, David Serrano, Jose María Escola and Patricia Pizarro
- P127. OPTIMIZACIÓN DE CATALIZADORES DE Co_3O_4 PARA LA OXIDACIÓN DE 1,2-DICLOROETANO: TRATAMIENTO ÁCIDO Y ADICIÓN DE RUTENIO 472
Amaya Gil-Barbarin, Jose Ignacio Gutiérrez-Ortiz, Ruben Lopez-Fonseca and Beatriz De Rivas
- P128. CATALYTIC OXIDATION OF METHANE IN FLUIDIZED BED REACTOR AND TWO-ZONE FLUIDIZED BED REACTOR..... 474
K. Zhu, J. Lasobras, Jaime Soler, Javier Herguido, Miguel Menendez and X. Shen
- P129. TiO_2 -BASED MACROCOCOMPOSITES FOR THE DEGRADATION OF ISONIAZID AS A MODEL POLLUTANT 476
Mariyam Abouri, Zenydia Marin and Moisés Canle
- P130. USO COMBINADO DE CATALIZADOR 1%Pd-0.4%Cu/ Al_2O_3 CON RESINAS DE INTERCAMBIO CATIONICO EN LA REDUCCIÓN SELECTIVA DE NO_3^- 477
Miguel González Martín, David Chaos Hernandez, Fernando Cazaña, Nieves Latorre Sierra, Eva Romeo and Antonio Monzón
- P131. LINDANE REMOVAL BY CATALYTIC HYDRODEHALOGENATION 479
A. Ruiz-Gutiérrez, J. Lasobras and Miguel Menendez
- P132. COUPLING OF C1 AND N1 CONVERSION CATALYSIS TOWARDS A SELECTIVE PRODUCTION OF SYNTHETIC NITROGENATED CHEMICALS 481
Ilaria Ceteroni, Maria Elena Martínez-Monje and Gonzalo Prieto
- P133. ENERGY VALORIZATION OF OLIVE GROVE PRUNING WASTE IN CATALYTIC COMBUSTION IN A CONICAL SPOUTED BED CONTACTOR 483
Maria J San Jose, Sonia Alvarez and Raquel Lopez
- P134. NEW CATALYSTS BASED ON THE $\text{CaMn}_6\text{IrO}_{12}$ STRUCTURE FOR THE OXYGEN EVOLUTION REACTION IN ACID MEDIA 484
Fabiana Rocha Antezana, Isabel Rodríguez García, Sergio Rojas and María Retuerto Millán
- P135. FAUJASITE ZEOLITES AND OTHER ALUMINOSILICATES CATALYZE THE HALOGEN EXCHANGE REACTION 486
Paloma Mingueza Verdejo, Judit Oliver Mesequer and Antonio Leyva Pérez

P136. INVESTIGACIÓN EN REACTORES ELECTRO-CATALÍTICOS DE MEMBRANA PARA LA PRODUCCIÓN DE H ₂ MEDIANTE LA OPERACIÓN MULTICOMBUSTIBLE	488
<i>Nora Laserna Esteban, Sonia Remiro Buenamañana, Jesús Ara Bernad, David Catalán Martínez, Jorge Carrero Montero, Ana Nieto Prado, Carmen Jiménez-Borja, Elisa Alcolea Coronel and José Manuel Serra</i>	
P137. DESARROLLO DE NUEVOS ELECTROCATALIZADORES BASADOS EN Ni PARA LA REACCIÓN ELECTROQUÍMICA DE EVOLUCIÓN DE O ₂ (OER)	490
<i>David Ríos Ruiz, Jesús Cebollada Borao and María Victoria Martínez Huerta</i>	
P138. NiFe ₂ O ₄ -DERIVED NITRIDES FOR THE OXYGEN EVOLUTION AND OXYGEN REDUCTION REACTIONS IN ALKALINE MEDIA	492
<i>José Antonio Coca Clemente, David Rodríguez López, María Retuerto Millán, Pilar Ocon and Sergio Rojas</i>	
P139. APLICACIÓN DE ADITIVOS DERIVADOS DEL GLICEROL EN LA REFORMULACIÓN DEL DIESEL	493
<i>Laura Aguado-Deblas, Rafael Estévez, Francisco J. López-Tenllado, Diego Luna and Felipa M. Bautista</i>	
P140. PRODUCCIÓN DE BIOCOMBUSTIBLES A PARTIR DE ACEITE VEGETAL ..	495
<i>Patricia Reñones Brasa, Diana García Pérez, Silvia Morales de la Rosa and José Miguel Campos Martín</i>	
P141. CASCADE TRANSFORMATION OF ALDOHEXOSES INTO METHYL-KETOSIDES USING Al-Sn-USY ZEOLITES	497
<i>Miriam El Tawil Lucas, José Manuel Jiménez Martín, Alicia Garcia, Jovita Moreno and Jose Iglesias Morán</i>	
P142. OXIDACIÓN SELECTIVA DE ETANOL EMPLEANDO ARCILLAS NATURALES FUNCIONALIZADAS CON Ti y V	499
<i>Ema V. Sabre, Sandra G. Casuscelli, Analía L. Cánepa and Vicente Cortés Corberán</i>	
P143. CONVERSIÓN CATALÍTICA DE AZÚCARES A 5-HMF EMPLEANDO CATALIZADORES HETEROGÉNEOS EN EL SISTEMA ACETONA-AGUA	501
<i>Daniela Mihaela Sboiu, María Dolores Márquez Medina, Marta Lara Serrano, Silvia Morales de la Rosa and José Miguel Campos Martín</i>	

HIDRODESOXIGENACIÓN (HDO) DE GLICEROL EN FASE ACUOSA CON H₂ ENDÓGENO: EFECTO DEL DOPANTE (Mo, W, Nb) EN EL CATALIZADOR DERIVADO DE ALUMINATO DE NÍQUEL

D.Gallego-García¹, J.L. Ayastuy¹, U. Iriarte-Velasco², M.A. Gutiérrez-Ortíz¹

¹ *Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ciencia y Tecnología, UPV/EHU, Sarriena S/N 48940 Leioa, España.*

² *Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Farmacia, UPV/EHU, Paseo de la Universidad, 7 01006 Vitoria-Gasteiz, España.*

daniel.gallego@ehu.eus

El calentamiento global es uno de los mayores desafíos que enfrenta la comunidad científica en la actualidad. Para combatirlo es necesario buscar alternativas sostenibles y renovables a los combustibles fósiles como materia prima para la producción de energía y productos químicos. En este contexto, el glicerol, subproducto de la producción de biodiesel, es una de las moléculas plataforma derivada de la biomasa más prometedora debido a su abundancia y reactividad química. Existen diferentes alternativas para la revalorización y transformación del glicerol, entre las que se encuentra la hidrodeseoxigenación (HDO) en fase acuosa, proceso en el cual se disminuye el contenido en oxígeno con el consumo de hidrógeno. El hidrógeno se puede producir in-situ mediante el reformado del glicerol, para ser usado en la hidrogenólisis. Las características del catalizador son claves, ya que debe combinar de una forma adecuada los centros activos para la producción de hidrógeno (mediante el reformado acuoso del glicerol –APR–) e hidrogenación de los enlaces C=O, con los centros ácidos para la deshidratación. Este proceso permite la obtención de productos líquidos de alto valor añadido, como 1,2-propilenglicol.

En este trabajo se ha usado el método de sol-gel (con ácido cítrico) para la síntesis de cuatro catalizadores, el catalizador base aluminato de níquel (NiAl) y tres dopados (con una carga del 1% en peso): MoNiAl, WNiAl y NbNiAl. Todos ellos se han calcinado a 850 °C en aire. Los sólidos, tanto en su forma calcinada, como reducida o usada en reacción, se han caracterizado mediante diversas técnicas y se ha estudiado su comportamiento catalítico en la reacción de HDO de glicerol, en un reactor de lecho fijo a 235 °C y 45 bar, alimentando 10% glicerol/agua, y con una velocidad espacial de 12 h⁻¹, con el catalizador reducido in-situ a 700 °C, durante 2 h. Se ha analizado tanto el producto gas (micro GC) como el líquido (GC-FID y TOC) durante 4 h de reacción.

Algunas de las propiedades físico-químicas de los catalizadores se recogen en la **Tabla 1**.

Tabla 1. Propiedades generales de los catalizadores calcinados y reducidos.

Catalizador	Carga dopante (%)	S _{BET} (m ² /g)*	Grado de reducción ^a (%)	d _{Ni} ^{0b} (nm)	Metal accesible ^c (x10 ¹⁹ átomos metal/g _{cat})
NiAl	-	65.2 (43.4)	77.1	12.9	2.1
MoNiAl	1.02	33.6 (34.5)	60.0	9.9	3.1
WNiAl	1.06	44.7 (44.4)	63.1	8.2	6.4
NbNiAl	0.76	50.4 (31.1)	75.7	6.4	9.5

*En paréntesis, valores para las formas reducidas; ^a por H₂-TPR, reducción a 700 °C, 2 h; ^b por XRD; ^c por quimisorción de H₂.

Se comprueba mediante FRX que empleando el método de sol-gel se consigue la carga de metal (Mo, W y Nb) deseada excepto para el caso del niobio. Al reducir a 700 °C tanto para

MoNiAl como WNiAl, la superficie específica se mantiene prácticamente invariable, disminuyendo para NiAl y NbNiAl. Como tendencia general, al dopar el aluminato de níquel se consigue un níquel metálico más pequeño, llegando a una disminución del 50% en el caso del Nb. El dopaje con Mo y W disminuye aproximadamente un 20% el grado de reducibilidad en comparación con el catalizador base, mientras el Nb apenas afecta. La función metálica de los catalizadores se ha analizado mediante quimisorción de hidrógeno, resultando NbNiAl como el catalizador con mayor accesibilidad de metales, en consonancia con su mayor grado de reducción y menor tamaño de cristalito de níquel.

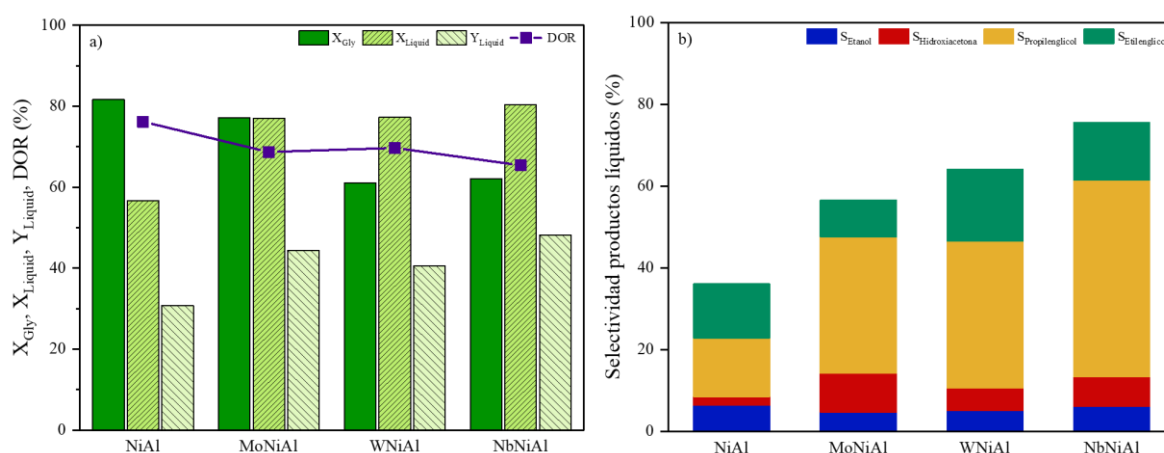


Figura 1. a) conversión de glicerol, conversión a líquidos, rendimiento de carbono a líquidos y grado de desoxigenación. b) selectividad a productos líquidos (etanol, hidroxiacetona, propilenglicol y etilenglicol). Datos para 4 h TOS.

De acuerdo a la **Figura 1** el catalizador MoNiAl ofrece una conversión similar al catalizador sin dopar ($X_{Gly} \approx 80\%$), mientras que para WNiAl y NbNiAl este valor disminuye. Sin embargo, el dopaje con este tipo de metales (aumento de la función ácida) aumenta la conversión a líquidos y al rendimiento de carbono a dichos productos líquidos, siendo máximo para el catalizador NbNiAl. El grado de desoxigenación (DOR) disminuye ligeramente para los catalizadores dopados, debido principalmente a la mayor conversión que presenta NiAl. Con el catalizador base (NiAl) se obtienen selectividades similares a propilenglicol y etilenglicol (ruptura C-C); sin embargo, al doparlo con cualquiera de los metales, aumenta sustancialmente la selectividad a 1,2-propilenglicol y a hidroxiacetona, sin aumento sustancial de la selectividad a etilenglicol. Los resultados obtenidos indican que, al doparlos, se produce un aumento en la capacidad de deshidratación y de posterior hidrogenación. La selectividad a 1,2-propilenglicol se maximiza para el catalizador NbNiAl, debido a su mayor disponibilidad de centros metálicos y ácidos.

Agradecimientos

Este trabajo cuenta con la financiación del proyecto PID2019-106692RB-I00 de MCIN/AEI /10.13039/501100011033. Además D. Gallego-García agradece la ayuda FPI (PRE2020-094391).

PRODUCCIÓN DE BIOETILENO INTEGRADA EN UNA PLANTA PILOTO DE PRODUCCIÓN DE BIOJET FUEL A PARTIR DE ETANOL

C. Peinado, P. Reñones, S. Rojas, J. M. Campos Martín

*Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (CSIC). C/ Marie Curie, 2, 28049, Madrid
cristina.peinado@csic.es*

El etileno es uno de los productos químicos con mayores demandas a nivel mundial, debido a su amplio rango de aplicaciones, entre los que destaca la producción de polietileno, por lo que su obtención a partir de fuentes renovables es crítica para desligar de los yacimientos fósiles una gran cantidad de carbono utilizado anualmente. Su obtención a partir de etanol es una de las alternativas más factibles actualmente al proceso tradicional de craqueo de naftas y GLP, siendo ya una tecnología desarrollada a nivel comercial. Además, la sustitución de etanol por bioetanol procedente de biomasa lignocelulósica o residuos conseguiría integrar la producción de etileno en un modelo de economía circular, evitando la utilización de recursos fósiles. Por otro lado, la deshidratación de bioetanol a etileno también constituye la primera operación de reacción del denominado proceso de transformación de alcohol a jet fuel, en el que el etileno se oligomerizaría en dos etapas de reacción consecutivas para obtener una fracción líquida C10-C16 de olefinas que finalmente se hidrogenarían para obtener bioqueroseno aplicable como combustible para el transporte aéreo.

La deshidratación de etanol hacia etileno ocurre sobre catalizadores ácidos, como γ -Al₂O₃, Al₂O₃-MgO/SiO₂ (Syndol) o HZSM-5. Los catalizadores heteropoliácidos (HPA), gracias a su alta acidez de Brønsted, son unos buenos candidatos para este proceso, aunque pocas veces se estudian bajo condiciones similares a las industriales. Un ejemplo de ello es que normalmente se prueba la actividad de estos catalizadores en una corriente de etanol diluido en gas inerte. En este trabajo se presentan los resultados obtenidos para la obtención de bioetileno con un catalizador de ácido fosfowolfrámico (HPW) soportado en trilobes de SiO₂. Gracias a sus excelentes resultados bajo condiciones industriales relevantes, este catalizador será probado en una planta piloto de obtención de biojet fuel a partir de bioetanol.

El catalizador HPW/Tlb se preparó por impregnación a humedad incipiente de una disolución de HPW en etanol sobre trilobes de SiO₂ de 1,5 mm de diámetro. Este catalizador se probó a 210 °C y 5 bar para la síntesis de etileno alimentando una mezcla etanol/agua con la composición del azeótropo en continuo en un reactor tubular de lecho fijo a escala de laboratorio. Tras optimizar la velocidad espacial para maximizar la selectividad hacia etileno, se probó el catalizador en régimen de apagado y reencendido de la reacción, simulando las posibles interrupciones producidas en una instalación de mayor tamaño, para probar su estabilidad. Para ello, a cierto tiempo de reacción, se cambió la alimentación a N₂, se bajaron la temperatura y la presión a condiciones ambiente, y se mantuvo hasta el día siguiente en esas condiciones. Después, se reactivó el catalizador en N₂ a 220 °C durante una hora y se reinició la reacción. Los resultados de este experimento se muestran en la figura 1, donde puede observarse que la conversión de etanol es igual a la del equilibrio, y la selectividad hacia etileno es en todos los casos superior al 90 %, sin observarse pérdida de actividad a lo largo de casi 250 h totales en reacción en régimen de apagado y encendido de la misma.

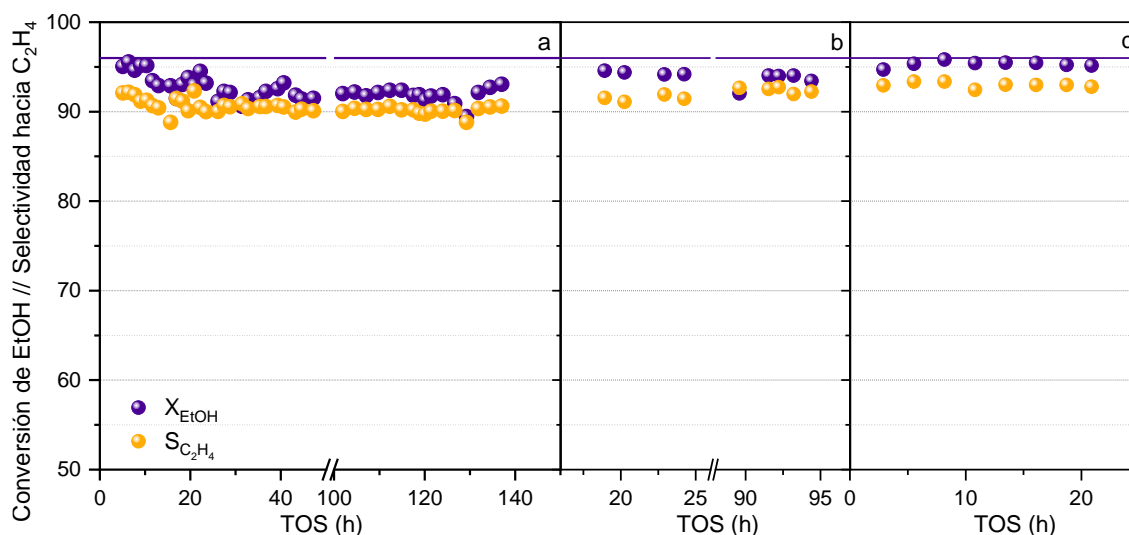


Figura 1. Conversión de etanol y selectividad hacia etileno a tiempos en reacción crecientes. a) catalizador fresco. b) tras primer apagado. c) Tras segundo apagado. Alimentación: mezcla azeotrópica etanol/agua. Temperatura: 210 °C, presión: 5 bares, LHSV: 0,8 h⁻¹. Línea continua: conversión de etanol en el equilibrio.

Por otro lado, el catalizador se probó utilizando como alimentación un bioetanol real, obteniéndose resultados de conversión y selectividad similares a los mostrados en la figura 1. Este mismo catalizador ha sido probado en una planta demostración de producción de etileno como parte del proyecto URBIOFIN, donde fue destacable que durante las semanas de operación de la misma en el proyecto se pudo trabajar con la primera carga de catalizador, sin tener que sustituirlo por una carga fresca. Debido a estos excelentes resultados, este catalizador se probará en una planta piloto de producción de biojet fuel a partir de etanol (TRL 7), cuyo diagrama general se muestra en la figura 2. El catalizador HPW/TIb se probará en la primera etapa de reacción (Deshidratación), mientras que en el resto de secciones de reacción (Primera y Segunda oligomerización, e Hidrogenación) se utilizarán, respectivamente, un catalizador basado en Ni, una resina de intercambio iónico y un catalizador basado en Pd, Pt o Ni sobre C. Tras la deshidratación inicial, el etileno producido debe purificarse, por lo que se hará pasar la corriente por una zeolita adsorbente, eliminando toda el agua producida durante la reacción.

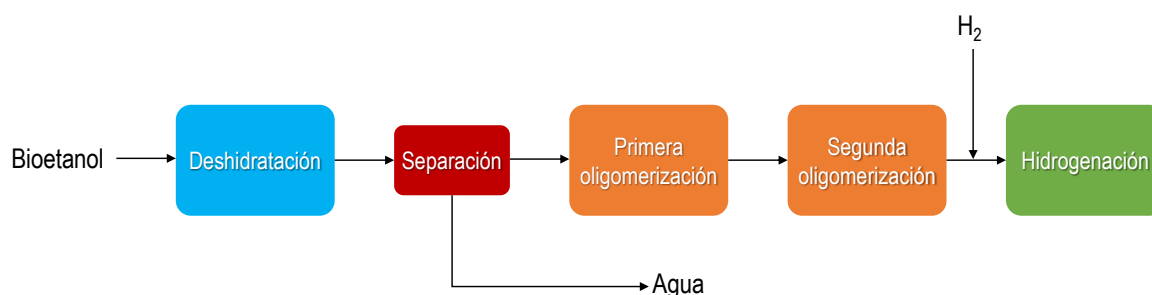


Figura 2. Diagrama de proceso simplificado de la planta de producción de biojet fuel a partir de bioetanol que se construirá en el proyecto CSIC Biorrefina en el marco de la Plataforma PTI TransEner +.

Agradecimientos

Esta investigación ha sido financiada por MCIN con fondos NextGenerationEU de la Unión Europea (PRTR-C17-I1) dentro de los Planes Complementarios con CCAA (Área de Energía e Hidrógeno Verde) y se ha llevado a cabo dentro de la Plataforma Temática Interdisciplinar del CSIC (PTI+) Transición Energética Sostenible+ (PTI-TRANSENER+). También ha sido financiado por la Bio-Based Joint Undertaking bajo el programa H2020 de la Unión Europea (nº grant 745785), como parte del proyecto URBIOFIN.

MEJORA DE BIOCRUDO MEDIANTE HIDROLICUEFACCIÓN CATALÍTICA ASISTIDA EMPLEANDO CATALIZADOR EN TÁNDEM Ni-Pt/AL₂O₃ Y Pd/C

**C. Moreira-Mendoza^{1,2}, S. Essounani¹, S. Molina-Ramírez¹, M. Cortés-Reyes¹,
C. Herrera¹, M.A. Larrubia¹, L.J. Alemany¹**

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

²Facultad de Ciencias Matemática, Física y Química. Universidad Técnica de Manabí. Ecuador
carlosmm1502@uma.es; luijo@uma.es

La licuefacción hidrotermal (HTL) involucra la reacción de biomasa o material orgánico en presencia de agua en el rango de temperaturas de 250 a 450 °C y presiones de aproximadamente 100 a 350 bar. En estas condiciones, el agua permanece en estado líquido. La hidrolícuefacción catalítica asistida (HTL-CA) combina el proceso de hidrolícuefacción directa y la hidrogenación del biocrudo mediante el H₂ generado *in situ* por reformado catalítico en fase líquida de un alcohol de cadena corta. El objetivo del presente trabajo es el desarrollo de catalizadores para estudiar el proceso de hidrólisis y desoxigenación de biocrudos en tándem.

Se ha abordado el estudio de procesos combinados para diferentes biomásas, semillas de higuera (*Ricinus communis*) y semillas de piñón (*Jatropha curcas L*) parcialmente desgrasadas, las cuales fueron caracterizadas mediante análisis elemental, análisis proximal y calorimetría (*High Heating Value*-HHV), resultados que se detallan en la Tabla 1.

Tabla 1. Resultados de análisis Elemental, Proximal y HHV.

	Análisis Elemental (%peso)					Análisis Proximal (%peso)			HHV MJ·Kg ⁻¹	
	C	H	N	S	O	Humedad	Material Volátil	Carbono Fijo		Cenizas
<i>Ricinus communis</i>	50.89	7.44	2.45	0.05	39.17	4.33	69.85	20.74	5.08	26.14
<i>Jatropha curcas L</i>	49.58	6.78	3.40	0.27	39.97	4.01	70.28	23.88	1.83	23.65

Los ensayos de HTL se realizaron en un reactor a presión con agitación (*Parr 4842*) de 600 cm³ y 600 rpm, en condiciones de agua subcrítica, seleccionando unas condiciones de temperatura de 280 °C, 7 MPa y tiempo medio de reacción de 1 hora. El catalizador se alojó en una cesta acoplada al eje de giro del reactor.

Como catalizadores se emplearon Ni-Pt/Al₂O₃ (pellets de 1/8", A_{BET}=170 m²·g⁻¹) y un catalizador comercial Pd/C de *Aldrich* (5% peso de Pd, A_{BET}=1248 m²·g⁻¹). El catalizador Ni-Pt/Al₂O₃ fue sintetizado por el método de impregnación en humedad incipiente, secado, posteriormente calcinado en aire a 500 °C durante 2 horas y activado en H₂ a 700 °C previo a los ensayos de reactividad en una corriente de 20 % de H₂/He por 1 hora. Los resultados de caracterización XPS de los materiales se incluyen en la Tabla 2.

Tabla 2. Resultados XPS de los catalizadores

		BE (eV)		Porcentaje Superficial (%)
Ni-Pt/Al ₂ O ₃	Ni 2p _{3/2}	854.4	NiO	75.0
		851.2	Ni ⁰	25.0
	Pt 4d _{5/2}	317.0	PtO	14.0
		314.2	Pt ⁰	86.0
Pd/C	Pd 3d _{5/2}	334.2	PdO	16.9
		332.8	Pd ⁰	83.1

Los resultados XPS del catalizador oxidado indican que el Ni se encuentra mayoritariamente en fase Ni⁺²-óxido (NiO/Ni⁰ = 3.0) y el Pt se encuentra asociado y mayoritariamente como Pt-metálico. Para el caso del Pd/C comercial, el Pd se encuentra mayoritariamente en forma de Pd-metálico.

En las condiciones descritas de reacción con los catalizadores alojados en una cesta coaxial y previamente reducidas *ex situ*, se han registrado los valores de rendimiento que se muestran en la Figura 2.

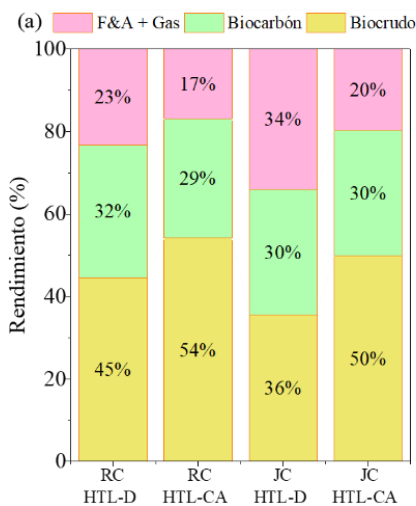


Figura 2. Rendimiento a productos de reacción.

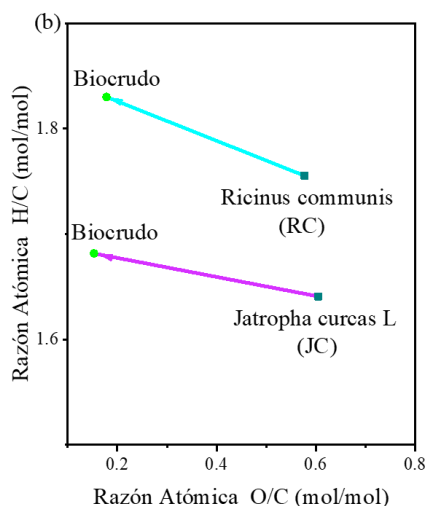


Figura 3. Diagrama de Van Krevelen

Se puede comprobar que el rendimiento a biocrudo, mediante HTL-CA, es del 54% frente al 45% obtenido mediante HTL directo para la semilla de higuera (RC) mientras que para la semilla de piñón (JC) se registran valores de rendimiento del 36% para HTL-D y 50% para HTL-CA. Además, se registró un aumento en los valores H/C respecto al valor de la biomasa inicial para los dos casos de estudio, tal y como se observa en la Figura 3, y una desoxigenación promedio de aproximadamente el 75%, obteniendo un biocrudo más estable y con una distribución de productos similar a la de un *jet-fuel*.

Agradecimientos

Los autores agradecen el soporte financiero al proyecto P20-00234-R. Plan Andaluz de Investigación, Desarrollo e Innovación (PAIDI 2020).

A la AUIP y la Consejería de Transformación Económica, Industria, Conocimiento y Universidades de la Junta de Andalucía por la Beca concedida del Programa de Movilidad entre Universidades Andaluzas e Iberoamericanas 2022, y la Beca concedida para realización de Tesis Doctoral en la Universidad de Málaga (España).

OBTENCIÓN DE PRODUCTOS DE INTERÉS MEDIANTE VALORIZACIÓN CATALÍTICA DE BIO-OILS PROCEDENTES DE LA PIRÓLISIS DE LIGNINA CON ZEOLITAS H-ZSM-5 INTERCAMBIADAS CON Na, K y Mg

M.I. Ávila¹, L. Briones¹, G. Gómez-Pozuelo¹, J.M. Escola¹, D.P. Serrano², A. Peral¹, J.A. Botas¹

¹Grupo de Ingeniería Química y Ambiental, Universidad Rey Juan Carlos, ESCET, c/ Tulipán s/n, 28933, Móstoles (Madrid)

²Instituto IMDEA Energía, Avda. Ramón de la Sagra, 28935, Móstoles (Madrid)
juanangel.botas@urjc.es

1. Introducción

La lignina es uno de los principales componentes de la biomasa lignocelulósica. Es un polímero formado por subunidades de naturaleza aromática unidas por cadenas laterales funcionalizadas con grupos oxigenados. Algunos de sus componentes básicos, denominados monolignoles, muestran un alto interés para la obtención de compuestos fenólicos a partir residuos lignocelulósicos. Entre los catalizadores estudiados en pirólisis de biomasa, las zeolitas modificadas con el objeto de ajustar sus propiedades ácidas y básicas han dado buenos resultados en la obtención de bio-aceites (*bio-oils*) con altas concentraciones de compuestos aromáticos y fenólicos. En base a resultados previos obtenidos con biomasa lignocelulósica, en el presente trabajo se evalúa la obtención de productos químicos de alto valor añadido mediante la pirólisis catalítica de lignina pura empleando como catalizador una zeolita nanocristalina H-ZSM-5 sometida a intercambio iónico con diferentes metales.

2. Procedimiento experimental

La zeolita nanocristalina H-ZSM-5 comercial (Clariant, Si/Al = 50) fue sometida a intercambio iónico con Na⁺, K⁺ y Mg²⁺. Para ello, se mantuvo en agitación durante 24 horas a 25 °C en suspensión con disoluciones acuosas de cada sal correspondiente (NaCl, KCl, MgCl₂). Posteriormente, las muestras de zeolita intercambiada se recuperaron por centrifugación, se lavaron con agua Mili-Q, se secaron en estufa a 110 °C y, finalmente, fueron calcinadas en aire a 550 °C durante 5 h. Las muestras obtenidas fueron caracterizadas mediante DRX, ICP-OES, isoterms de adsorción de Ar, y TPD de NH₃ y CO₂.

Como materia prima del proceso de pirólisis se empleó la lignina Tanovis Protobind 1000 (PLT Innovations). Los ensayos de reacción se realizaron en un reactor de lecho fijo de flujo descendente con dos secciones diferenciadas de temperatura: una térmica (550 °C) y otra catalítica (450 °C), de forma que los gases y vapores producidos en las reacciones de descomposición térmica de la lignina pasan a través del lecho catalítico arrastrados por una corriente inerte de nitrógeno. Se han ensayado dos valores de la relación catalizador/biomasa (C/B = 0,2 y 0,4), más un experimento de pirólisis térmica sin catalizador como referencia. Los productos de reacción (residuo carbonoso o *char*, coque, bio-oil y gases) se analizaron mediante valoración Karl Fischer, análisis elemental, GC-MS, GC-TCD, y TPO-TG.

3. Resultados y discusión

La zeolita H-ZSM-5 de partida presenta un área superficial BET de 400 m²/g, mientras que el intercambio con los metales ocasiona una disminución de la superficie específica hasta valores de 314-340 m²/g, siendo el más bajo el correspondiente a la zeolita KH-ZSM-5 (1,25 % p/p de K) que presenta el mayor grado de intercambio.

En la Fig. 1.a se muestran los rendimientos de bio-oil (libre de agua, denominado bio-oil*),

Potenciando las Tecnologías de Procesos Catalíticos

agua, gases permanentes y coque obtenidos en los ensayos de pirólisis. El rendimiento de char obtenido en todos los casos es similar (~ 40 % p/p).

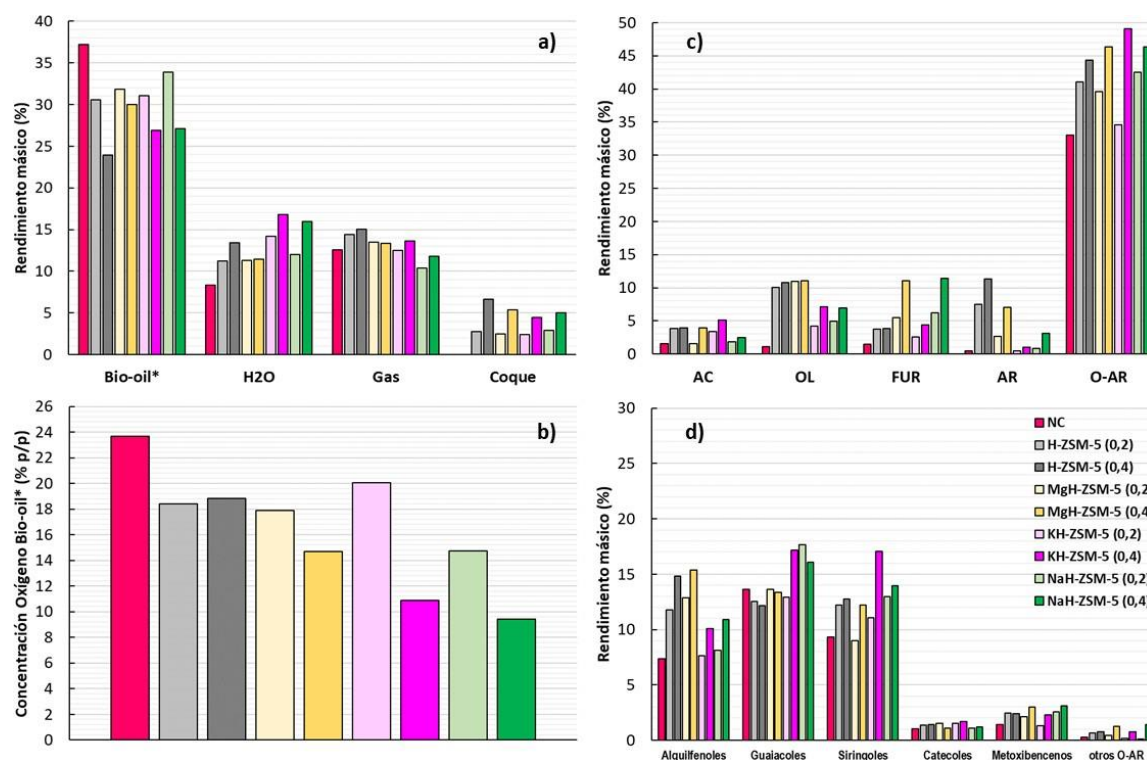


Figura 1. Pirólisis de lignina: a) rendimiento de productos; b) concentración de oxígeno en el bio-oil*, c) distribución de productos detectados en el bio-oil*, d) compuestos de interés en la familia O-AR.

En comparación con el proceso térmico, el empleo de los catalizadores estudiados provoca una reducción significativa del rendimiento del bio-oil* y, como consecuencia, un aumento de la producción global de gases permanentes, agua y coque, para las dos relaciones C/B. En los ensayos catalíticos se logra un mayor grado de desoxigenación del bio-oil* (Fig. 1.b). En concreto, las zeolitas KH-ZSM-5 y NaH-ZSM-5 conducen a los bio-oil* con menor contenido de oxígeno (10,9 y 9,2 % p/p, respectivamente, para la relación C/B = 0,4), con respecto al 23,7 % presente en el bio-oil* térmico. Los componentes del bio-oil* se han agrupado en familias según sus principales grupos funcionales (Fig. 1.c): ácidos carboxílicos (AC), oxigenados ligeros (OL), furanos (FUR), hidrocarburos aromáticos (AR) y aromáticos oxigenados (O-AR). El bio-oil* obtenido empleando como catalizador H-ZSM-5 presenta cantidades relevantes de OL, AR y O-AR debido a que sus propiedades ácidas promueven la conversión de oligómeros de lignina a OL, los cuales pueden transformarse en AR y O-AR. En todos los casos, las zeolitas intercambiadas producen un aumento del número de componentes detectados en los bio-oil*. Los compuestos oxigenados (aldehídos, ésteres, éteres, cetonas y furanos) son producidos a partir de las reacciones de craqueo de las cadenas laterales de la estructura de la lignina y de los carbohidratos residuales presentes en ésta. Por otro lado, la modificación de las propiedades ácido/base de las zeolitas H-ZSM-5 intercambiadas, por la incorporación de los metales, favorece la producción de O-AR, disminuyendo la cantidad de AR. El aumento de la basicidad en las zeolitas intercambiadas promueve reacciones de cetonización y condensación aldólica entre los componentes del bio-oil, que reducen su contenido en oxígeno elemental al producir agua y/o CO₂, además del oxígeno presente en el coque. Entre los O-AR presentes en los bio-oil* se encuentran compuestos de gran interés como alquifrenoles, guaiacoles y siringoles (Fig. 1.d).

Agradecimientos

Los autores agradecen la financiación recibida de la Agencia Española de Investigación a través del proyecto ADBIOPAC (PID2020-114740RB-C22).

DESPOLIMERIZACIÓN REDUCTORA DE LIGNINA SOBRE CATALIZADORES BASADOS EN CARBONO PRODUCIDOS MEDIANTE ACTIVACIÓN QUÍMICA DE LIGNOSULFONATO SÓDICO CON H₃PO₄

M. García-Rollán¹, S. Bertran-Llorens², M.A. Palazzolo^{2,3}, P.J. Deuss², H.J. Heeres², R. Ruiz-Rosas¹, J.M. Rosas¹, J. Rodriguez-Mirasol¹, T. Cordero¹

¹ Universidad de Málaga, Andalucía Tech., Departamento de Ingeniería Química, Campus de Teatinos s/n, 29010 Málaga, Spain

² Department of Chemical Engineering, ENTEG, University of Groningen, 9747 AG Groningen, Netherlands

³ Instituto de Investigaciones en Tecnología Química (INTEQUI), FQByF, Universidad Nacional de San Luis, CONICET, Almirante Brown 1455, 5700 San Luis, Argentina

mgarciarollan@uma.es

Introducción

El considerable incremento de la producción de lignina como consecuencia de las políticas de diversificación energética ha aumentado el interés en su valorización integral, mediante la producción de materiales de alto valor añadido y combustibles. Este trabajo analiza la despolimerización reductora de lignina hacia compuestos de alto valor añadido, usando catalizadores carbonosos también obtenidos a partir de lignina por activación química con H₃PO₄.

Experimental

Los carbones activados empleados como soporte se prepararon mediante activación química de un lignosulfonato sódico con H₃PO₄ con relación de impregnación (masa de H₃PO₄/masa de precursor carbonoso) R= 3 y una temperatura de activación de 500 °C, seguido de un lavado hasta pH neutro. El carbón activado fue impregnado con aprox. 5%Ni, 3/12% Ni/Mo y 3/12% Co/Mo (Tabla 1), mediante humedad incipiente. Los experimentos de despolimerización reductora se hicieron sobre lignina organosolv y fueron llevados a cabo sin el empleo de disolventes, en un reactor por lotes, a una presión inicial de hidrógeno de 100 bar, temperatura de 350 °C y una carga másica de lignina/catalizador= 20.

Resultados y discusión

Los catalizadores presentan una muy desarrollada porosidad (Tabla 1), destacando su elevado volumen de mesoporo ($V_{\text{meso}}^{\text{N}_2} > 1 \text{ cm}^3/\text{g}$), lo que minimiza los posibles problemas de difusión en reacciones en fase líquida. Los patrones de DRX (Figura 1) de los catalizadores muestran la presencia de fosfuros metálicos, muy activos en esta reacción [1].

Tabla 1. Composición inorgánica medida por XRF y principales parámetros texturales obtenidos de las isotermas de adsorción-desorción de N₂ a -196°C y de adsorción de CO₂ a 0 °C de los catalizadores.

Catalizador	XRF (%)			Textura porosa		
	Ni	Mo	Co	$A_{\text{BET}}^{\text{N}_2}$ (m ² /g)	$V_{\text{meso}}^{\text{N}_2}$ (cm ³ /g)	$V_{\text{DR}}^{\text{CO}_2}$ (cm ³ /g)
ACPNi	5.5	-	-	990	1.38	0.17
ACPNiMo	3.2	11.9	-	960	1.30	0.16
ACPCoMo	-	12.0	3.0	720	1.04	0.13

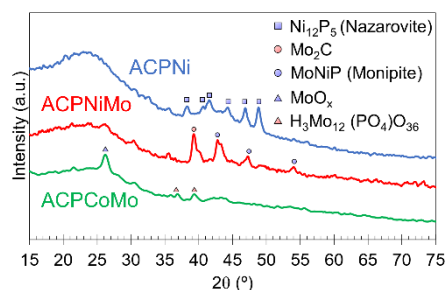


Figura 1. Patrón de DRX de los catalizadores ACPNi, ACPNiMo y ACPCoMo

Estos catalizadores fueron probados en la reacción de despolimerización reductora de lignina junto con un catalizador de Ru/C comercial. Como resultado de la reacción se obtuvo mayoritariamente una fracción líquida dividida en una fase acuosa y una de bio-aceites, seguida de una fracción gaseosa y, en menor medida, una sólida, excepto en el caso del catalizador ACPCoMo. El catalizador de NiMo mostró el mayor rendimiento hacia bio-aceites (Figura 2.A), por encima incluso del comercial de Ru; mientras que el catalizador de CoMo mostró una alta selectividad hacia la fracción sólida. Además, el catalizador ACPNiMo destaca por su alto rendimiento hacia monómeros (superior al 9.5% en peso respecto de la lignina inicial), siendo el grupo de los alquilfenoles su producto mayoritario (Figura 2.B). Por su parte, el catalizador comercial de Ru presentó una elevada selectividad hacia la producción de cicloalcanos, debido a la alta capacidad de este catalizador para hidrogenar el anillo aromático.

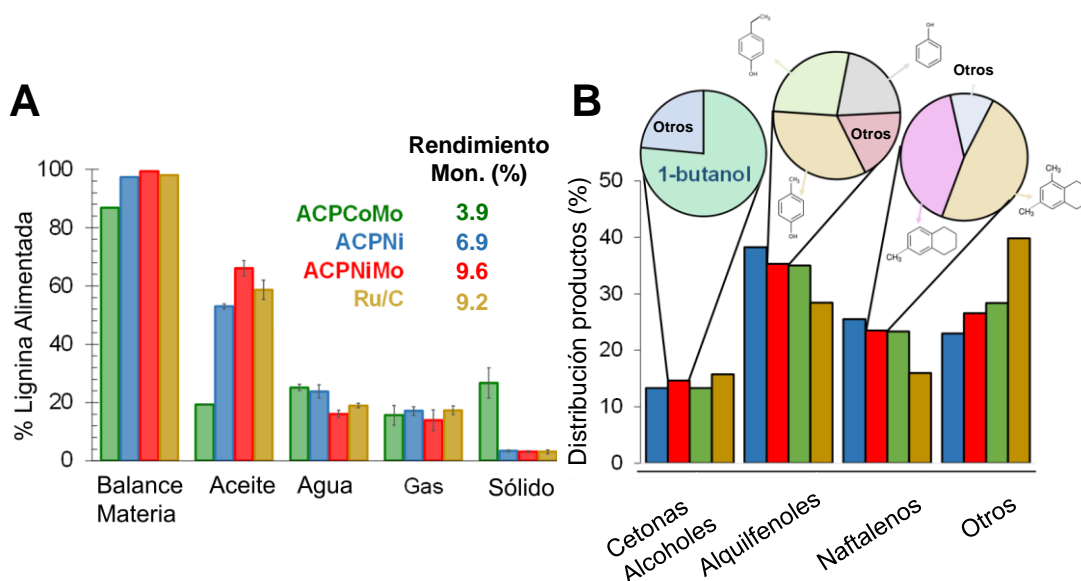


Figura 2. Balance de materia y rendimientos (A) y selectividad hacia grupos de productos principales en la fracción monomérica del bio-oil (B) de la reacción de despolimerización reductiva de lignina con los catalizadores ACPNi, ACPNiMo, ACPCoMo y Ru/C

Conclusiones

Es posible la preparación de catalizadores a partir de lignina de forma eficiente y poco costosa para la reacción de despolimerización reductora de lignina. El catalizador preparado con Ni y Mo demostró ser más activo para dicha reacción que catalizadores comerciales de Ru/C, alcanzando un rendimiento hacia aceite superior al 65% y selectividad hacia alquilfenoles cercanas al 40%.

Agradecimientos

Los autores agradecen a la Junta de Andalucía por los proyectos UMA18-FEDERJA-110 y P18-RT-4592 y al MCINN la financiación a través del proyecto RTI2018-097555-B-100 y particularmente, MGR, le agradece a dicho ministerio la concesión de la beca FPU [FPU 18/01402].

Referencias

- [1] J. Osorio Velasco, I. Van Der Linden, P.J. Deuss, H.J. Heeres, Efficient depolymerization of lignins to alkylphenols using phosphided NiMo catalysts, *Catal Sci Technol.* 11 (2021) 5158–5170. <https://doi.org/10.1039/D1CY00588J>.

PROCESOS MECANOQUÍMICOS PARA VALORIZACIÓN DE BIOMASA: SÍNTESIS DE HIDROCALUMITA Y SU USO PARA LA ISOMERIZACIÓN DE GLUCOSA A FRUCTOSA.

A. M. Pérez-Merchán¹, I. Malpartida-García², J.A. Cecilia¹, R. Moreno-Tost¹, P. Maireles-Torres¹

¹*Departamento de Química Inorgánica, Cristalografía y Mineralogía (Unidad Asociada al ICP-CSIC), Facultad de Ciencias, Universidad de Málaga, Campus de Teatinos, 29071 Málaga, España*

²*Deasyl, S.A., Plan-les-Ouates, Geneva, Switzerland
merchanamp@uma.es*

Introducción

La alta demanda de productos derivados de materias primas de origen fósil, con un negativo impacto medioambiental y cuyas reservas están disminuyendo, está impulsando la búsqueda de fuentes limpias y renovables de energía y productos químicos. En este contexto, la biomasa lignocelulósica se presenta como fuente sostenible de energía y derivados de carbono, ya que sus principales componentes (celulosa, hemicelulosa, lignina) pueden usarse para la producción de un amplio espectro de productos químicos. Así, los carbohidratos representan la fracción más importante de la lignocelulosa, y, entre ellos, destaca la glucosa el monómero presente en la celulosa, el biopolímero más abundante en la naturaleza.

La fructosa es el azúcar resultante de la isomerización de la glucosa y es un compuesto importante para la producción de moléculas plataforma, tales como 5-hidroximetilfurfural (HMF) y ácido levulínico. Actualmente, en la industria, este proceso de isomerización se lleva a cabo mayormente con la ayuda de enzimas, debido a los mejores resultados de selectividad y rendimiento. Es por este motivo que la búsqueda de catalizadores heterogéneos, que no requieren condiciones de reacción tan singulares, hace que sea un amplio campo de investigación dentro de la catálisis.

Experimental

La preparación de la hidrocalumita se llevó a cabo en un reactor mecanoquímico de flujo semi-continuo, en medio acuoso a temperatura ambiente, con las cantidades estequiométricas de reactivos, de acuerdo con la siguiente reacción:

$$\frac{1}{3} \text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O} + \frac{2}{3} \text{Al}(\text{OH})_3 + 2 \text{Ca}(\text{OH})_2 \longrightarrow \text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$$

Se ha optimizado el tiempo de residencia en el reactor mecanoquímico para obtener el mejor rendimiento en hidrocalumita. La suspensión resultante se centrifuga y el sólido se seca en estufa durante 24 horas a 70 °C. Posteriormente, se calcinó a 650°C durante dos horas.

La reacción de isomerización se realizó en el reactor mecanoquímico, donde se evaluó la influencia de parámetros de reacción, tales como la temperatura, relación glucosa/catalizador y concentración en peso de glucosa en agua. Además, se comparó con los resultados obtenidos en un reactor *batch*.

Resultados y conclusiones

La formación de hidrocalumita sólo requiere 5 minutos en el reactor mecanoquímico, como se deduce de su difractograma de rayos X (Figura 1), mientras que el método convencional

de coprecipitación requiere 24 horas a 60°C. La calcinación de la hidrocalumita genera una mezcla de mayenita ($\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$) y óxido de calcio (CaO), fases detectadas en su difractograma de rayos X.

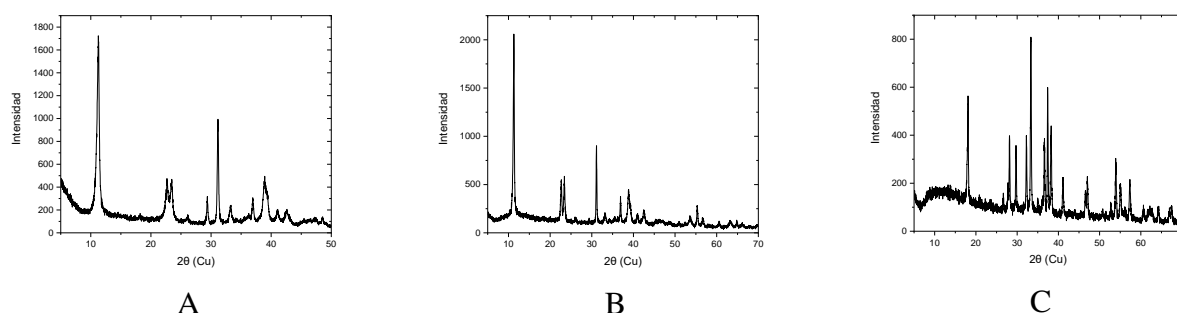


Figura 1. A) Difractogramas de la hidrocalumita después de tratamiento mecanoquímico: A) 5 minutos y B) 60 minutos, y C) calcinada.

Las reacciones de isomerización de glucosa a fructosa se llevaron a cabo tanto en reactores *batch* como en un reactor mecanoquímico, donde se usaron las mismas condiciones experimentales, para evaluar la viabilidad de los procesos mecanoquímicos para este proceso de isomerización.

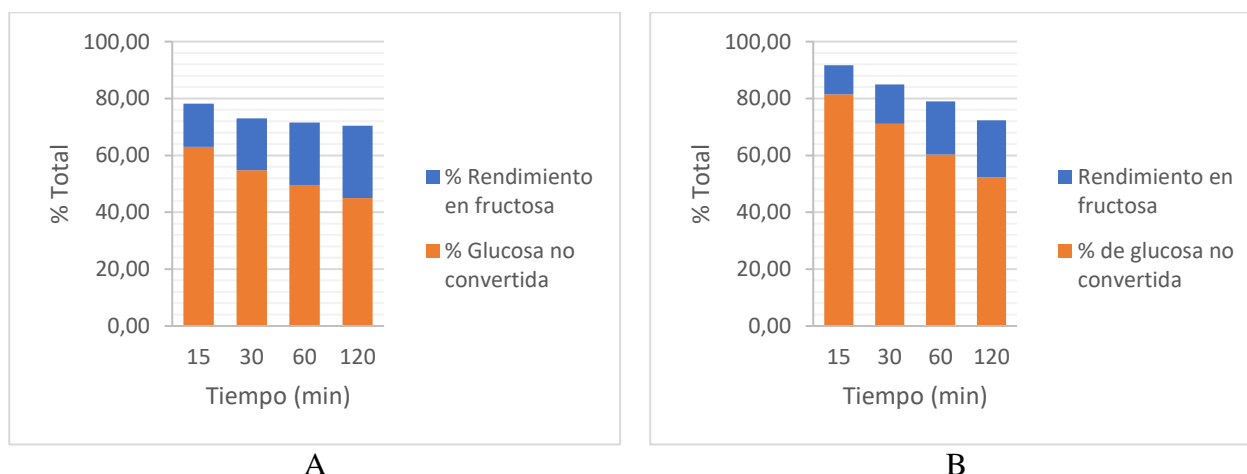


Figura 2. Isomerización de glucosa a fructosa con hidrocalumita calcinada: A) reactor mecanoquímico y B) reactor *batch*. Condiciones experimentales: temperatura: 50°C, 6 wt% glucosa en agua, relación másica glucosa/catalizador: 6.

Los resultados del estudio de isomerización (Figura 2) muestran mayores rendimientos en el reactor mecanoquímico que en con agitación en un reactor *batch*. Además, después de 120 minutos en el reactor mecanoquímico, se alcanza un 52 % de conversión de glucosa, con un 26 % de rendimiento en fructosa. Se muestra un efecto positivo de la energía mecánica generada por los choques de las microesferas usadas en el reactor mecanoquímico en la isomerización catalítica de glucosa a fructosa. Es evidente, pues, que la hidrocalumita calcinada presenta sitios ácidos de Lewis y básicos, sobre los que las moléculas de glucosa sufren este proceso de isomerización a fructosa.

Agradecimientos

Se agradece al Ministerio de Ciencia e Innovación (RTI2018-094918-B-C44), a la Unión Europea (Fondos FEDER, UMA20-FEDERJA-088) y a la Universidad de Málaga por su financiación. A.M. Pérez Merchán agradece a Deasyl su contrato predoctoral.

ESTRATEGIA DE ACILACIÓN ENZIMÁTICA DE FLORETINA CON ÁCIDOS GRASOS DE CADENA LARGA PARA AUMENTAR SU ABSORCIÓN PERCUTÁNEA

J. L. Gonzalez-Alfonso¹, Z. Ubiparip², A. Poveda³, C. Alonso⁴, J. Jiménez-Barbero³, A.O. Ballesteros¹, T.Desmet², F. J. Plou¹

¹ Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (ICP-CSIC), 28049 Madrid, España

² Centro de Biología Sintética (CSB), Departamento de Biotecnología, Universidad de Gante, 9000 Gante, Bélgica

³ Centro de Investigación Cooperativa en Biociencias, CIC bioGUNE, Alianza Vasca de Investigación y Tecnología, BRTA, 48160 Derio, Vizcaya, España

⁴ Instituto de Química Avanzada de Cataluña de Cataluña (IQAC-CSIC), 08034 Barcelona, España
josel.g@csic.es

Los polifenoles son un amplio grupo de compuestos presentes, especialmente, en la materia de origen vegetal. Las plantas utilizan los polifenoles como parte de su mecanismo de defensa frente a insectos, a microorganismos patógenos o frente a la radiación ultravioleta. Se ha demostrado que la incorporación de los polifenoles a la dieta proporciona beneficios para la salud de las personas, debido a su actividad antioxidante y/o a sus interacciones con determinadas proteínas. Estos beneficios han aumentado el interés de los polifenoles para la industria farmacéutica, nutraceútica o cosmética. La floretina es un polifenol presente en el manzano (especialmente en las hojas y en el fruto) y pertenece al subgrupo de las chalconas. Se ha reportado que este compuesto, además de actividad antioxidante, posee actividad antimicrobiana, antiviral, anticancerígena y protege a la piel frente a la radiación. Gracias a estas propiedades, la floretina tiene un gran interés en la industria cosmética, donde ya se encuentra en algunas formulaciones comerciales.¹ En este trabajo, se ha desarrollado una estrategia para aumentar la absorción percutánea de la floretina, a través de su derivatización incorporando una cadena larga de ácido graso mediante una reacción catalizada por lipasas.

La acilación directa de los alcoholes fenólicos se encuentra muy limitada debido a la baja afinidad de sustrato, los largos tiempos de reacción, los bajos rendimientos y la longitud de la cadena que se puede incorporar. La presencia de un azúcar (p. ej. glucosa) en la estructura del polifenol puede ser útil para obtener derivados acilados con un alto rendimiento y regioselectividad, ya que hay lipasas que son muy selectivas para la acilación de la glucosa. Concretamente, la lipasa de *Thermomyces lanuginosus* (EC 3.1.1.3) es una enzima comercial termoestable y regioselectiva para acilar en la posición 6-OH de la glucosa. En trabajos previos de nuestro grupo, hemos obtenido un glucósido de floretina con un alto rendimiento, empleando el mutante R134A de la sacarosa fosforilasa (SP) de *Thermoanaerobacterium thermosaccharoliticum* (EC 2.4.1.7).² En este trabajo, se parte del glucósido de floretina obtenido con la SP para producir derivados acilados con cadenas largas de ácido graso (C8- C16). El esquema completo de la estrategia se resume en la **Figura 1**.

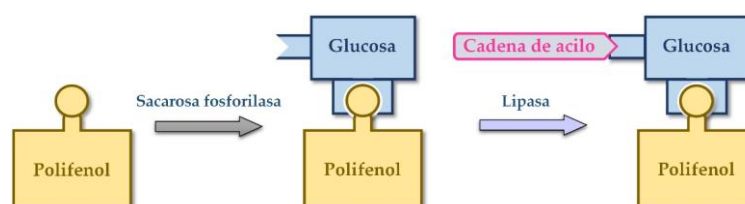


Figura 1. Estrategia seguida para obtener derivados acilados de polifenoles con alto rendimiento y regioselectividad.

Las reacciones de acilación fueron llevadas a cabo en *tert*-butanol, empleando el preparado comercial Lipozyme TL IM, que contiene la lipasa de *T. lanuginosus*. Como donadores de ácido graso se utilizaron los correspondientes vinil ésteres. Las reacciones fueron seguidas por Cromatografía de Capa Fina (TLC) y Cromatografía Líquida de Alta Eficacia (HPLC), observándose una conversión completa a partir de las 6 horas en todos los casos, formando un único producto en cada reacción. Los productos finales fueron purificados mediante columna de gel de sílice y caracterizados por Espectrometría de Masas exactas (ESI-MS) y Resonancia Magnética Nuclear (2D-NMR). Se obtuvieron los productos esperados: los derivados acilados en la posición 6-OH de la glucosa, de forma regioselectiva.

Posteriormente, se estudió cómo afectaba la acilación a la solubilidad del compuesto y a sus propiedades antioxidantes, a través de un estudio con ABTS y DPPH, empleando el (R)- Trolox como antioxidante de referencia. Por último, se estudió la absorción percutánea *in vitro* de la floretina y de todos sus derivados empleando biopsias de piel de cerdo. Se observó que el éster con ácido láurico (C12) mostró un aumento de la absorción percutánea de hasta tres veces respecto de la floretina, abriendo la puerta a posibles aplicaciones en la industria cosmética y farmacéutica. Estos prometedores resultados hicieron posible patentar la síntesis de los derivados acilados obtenidos para su uso como antioxidantes.³

Referencias

1. Casarini TPA, Frank LA, Pohlmann AR, Guterres SS (2020). "Dermatological applications of the flavonoid phloretin" *Eur. J. Pharmacol.* 889, 173593. doi: [10.1016/j.ejphar.2020.173593](https://doi.org/10.1016/j.ejphar.2020.173593)
2. Gonzalez-Alfonso JL, Ubiparip Z, Jimenez-Ortega E, Poveda A, Alonso C, Coderch L, Jimenez-Barbero J, Sanz-Aparicio J, Ballesteros AO, Desmet T, Plou FJ (2021). "Enzymatic Synthesis of Phloretin α -Glucosides Using a Sucrose Phosphorylase Mutant and its Effect on Solubility, Antioxidant Properties and Skin Absorption" *Adv. Synth. Catal.* 363, 3079–3089. doi: [10.1002/adsc.202100201](https://doi.org/10.1002/adsc.202100201)
3. Gonzalez-Alfonso JL, Ubiparip Z, Jimenez-Ortega E, Poveda A, Alonso C, Coderch L, Jimenez-Barbero J, Sanz-Aparicio J, Ballesteros AO, Desmet T, Plou FJ. "A novel acylated derivative of phloretin and its use as antioxidant". (2022) *European Patent*. **EP1641.1739**.

Agradecimientos: Los autores agradecen el apoyo financiero al Ministerio de Ciencia e Innovación a través de los proyectos del Plan Nacional PID2019-105838RB-C31 y Prueba de Concepto PDC2022-133134-C21. También agradecen a Ramiro Martínez (Novozymes A/S) el suministro de las lipasas e información técnica.

CORRELACIÓN DE LA CAPACIDAD OXIDATIVA CON LA CAPACIDAD BIOCIDA

P. Llanos¹, A. Vazquez-Calvo², A. Gomez-López¹, A. Serrano-Lotina¹, M. García-Castey², R. Martín², V. Alcolea-Rodríguez², A. Alcamí², M.A. Bañares¹.

¹ Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (ICP), CSIC, C/ Marie Curie 2. 28049 Madrid, España

² Centro de Biología Molecular Severo Ochoa (CBMSO), CSIC, C/ Nicolás Cabrera 1. 28049 Madrid, España
paula.llanos.fv@csic.es

Introducción.

Las infecciones de las vías respiratorias representan la tercera causa de muerte en el mundo, siendo la transmisión aérea el principal vector de propagación de estas enfermedades. Dado que las personas pasan en espacios cerrados gran cantidad de su tiempo y estos son lugares muy propicios para la proliferación y la estadía de todo tipo de patógenos, desarrollar tecnologías de inactivación de dichos patógenos se ha convertido en una prioridad [1,2]. Nuestro objetivo principal ha sido obtener filtros catalíticos, que inactivarán el patógeno por estrés oxidativo mediante el calentamiento selectivo del filtro a temperaturas suaves ($T < 50\text{ }^{\circ}\text{C}$). Una forma de determinar el carácter biocida de un material es mediante ensayos de recuento de placa. Sin embargo, éstos presentan una compleja preparación de muestra y medios de cultivo, un elevado coste de los reactivos empleados, elevado tiempo de análisis (12 horas- 2 semanas) y riesgo biológico, por lo que es necesario trabajar en cabinas de bioseguridad. En el presente trabajo se ha empleado la reacción de oxidación de la molécula del DTT (ditiotretiol) como un indicador de la preselección de los filtros más prometedores y se ha comparado/correlacionado la capacidad de oxidación de dicha molécula con la capacidad biocida de los filtros.

Experimental.

Se prepararon 7 filtros catalíticos en los que se evaluaron diferentes soportes, fases activas, preparaciones y concentraciones, entre otras variables, de los cuales se cuantifico su potencial oxidativo mediante la reacción de oxidación de DTT. La reacción a realizar (Figura 1) consiste en la oxidación catalítica de los tioles del DTT por acción del filtro evaluándolos durante 30 minutos a 37°C . Posteriormente, se añadió DTNB (ácido 5,5-ditiobis-2-nitrobenzoico), el cual reacciona con el DTT que ha quedado sin oxidar formándose una nueva especie cuantificable a 412 nm mediante espectroscopia UV-vis.

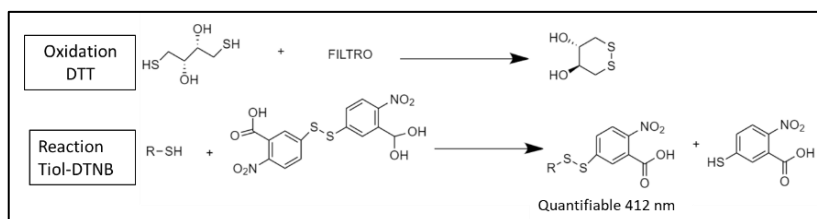


Figura 1. Reacción de oxidación de DTT y valoración con DTNB

La actividad biocida de los filtros catalíticos se evaluó mediante ensayos de placa frente a diversos patógenos. Por un lado, la actividad viricida se analizó frente al coronavirus humano (HCoV-229E) y el coronavirus 2 del síndrome respiratorio agudo severo (SARS-CoV-2);

ambos con envoltura lipídica y, frente al rinovirus humano 14 (HRV-14) que presenta su cápside protéica sin envoltura lipídica. Por otro lado, la actividad bactericida se evaluó en ensayos con bacterias Gram positivas (*Staphylococcus aureus*) y Gram negativas (*Escherichia coli*). El carácter biocida de los diferentes filtros se cuantificó mediante el recuento de unidades formadoras de placas (UFP) recuperadas en células susceptibles, o mediante el recuento de unidades formadoras de colonia (UFC), para los virus y las bacterias, respectivamente.

Resultados y discusión.

En primer lugar, se evaluó el potencial oxidativo de diferentes filtros para correlacionarlo con el potencial para inactivar el virus HCoV-229E a 37°C y 1h. Resultados preliminares mostraron una buena correlación, pudiéndose afirmar, que cuando la capacidad de oxidación en la reacción del DTT era superior al 60%, el filtro inactivaba eficazmente el virus HCoV-229E (Figura 2a).

A continuación, se muestra un ejemplo de uno de los filtros sobre el que se evaluó el carácter biocida frente a los diferentes tipos de patógenos a 37°C y 1 hora (Figura 2b) observándose que en el filtro control se obtiene una concentración de UFC y UFP muy elevada en todos los casos en comparación con los filtros con fase activa donde se obtienen concentraciones de UFC y UFP muy bajas y próximas al límite de detección.

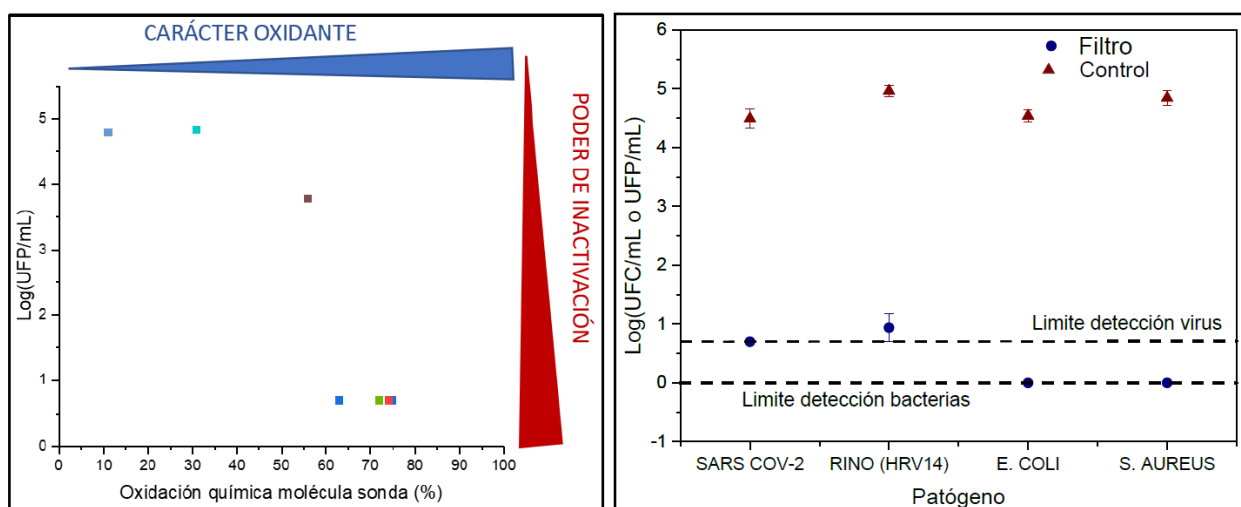


Figura 2a. Correlación potencial oxidativo con la capacidad de inactivar el virus HCoV-229E a 37 °C y 1 h para diferentes filtros. **Figura 2b.** Efecto biocida frente a diferentes patógenos a 37 °C y 1h.

Agradecimientos

Se agradece la financiación recibida del CSIC PTI+ Salud Global, Nextgeneration EU y de la Fundación La Caixa Research a través del proyecto SafeAir, HR22-00813.

Referencias.

1. L. Song et al. *Airborne pathogenic microorganisms and air cleaning technology development: A review*. J Hazard Mater,424, (Pt B),127429, 2021.
2. Alcamí, A., Val, M. del, Hernán, M., Latassa, P., Jiménez, J. L., Querol, X., Robustillo, A., Sánchez Moragas, G., & Valencia, A. *Informe científico sobre vías de transmisión SARS-CoV-2*, 2020.

ESTUDIOS DE PDF (PAIR DISTRIBUTION FUNCTION) EN COMPUESTOS ENZIMA@MOF

M. A. Molina¹, A. Manjón-Sanz², I. Díaz¹, E. Sastre¹, R. M. Blanco¹, M. Sánchez-Sánchez¹

¹ Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (ICP), CSIC, C/Marie Curie, 2, 28049 Madrid, Spain

² Oak Ridge National Laboratory, Neutron Scattering Division, Oak Ridge, TN, 37831, USA
asuncion.molina@csic.es

Entre las aplicaciones más emergentes de los Metal-Organic Frameworks (MOFs) destaca su uso como soportes de enzimas, dando lugar a biocatalizadores sólidos, activos y reciclables. Muchos de estos biocatalizadores se preparan mediante metodologías de un solo recipiente (también denominadas *in situ*, de un solo paso o *de novo*) aprovechando que los métodos de preparación estos compuestos Enzima@MOF son sostenibles y compatibles con la actividad enzimática: temperatura ambiente, sin aporte energético, en solución acuosa y a pH moderado. El diseño de biocatalizadores Enzima@MOF más efectivos requiere un conocimiento exhaustivo de sus propiedades fisicoquímicas, incluyendo aspectos tan claves como la ubicación de la enzima dentro de los sólidos, el tipo de inmovilización o la naturaleza de la interacción enzima/MOF. Hasta la fecha, dicho conocimiento es escaso, probablemente porque este tipo de información no es fácil de obtener a partir de técnicas de caracterización convencionales. Este reto podría ser particularmente complicado para los biocatalizadores Enzima@MOFs preparados *in-situ* y por precipitación, pues la instantánea y masiva formación de los MOFs podría conducir a retener las moléculas de enzima en entornos bastante diferentes.

En lo que se refiere a la caracterización estructural, las herramientas clásicas basadas en la difracción de rayos X convencional (DRX) no son del todo útiles para conocer la estructura de estos materiales, fundamentalmente porque las metodologías de síntesis compatibles con la inmovilización de la enzima conducen a la formación de MOFs, en principio, isoestructurales a sus homólogos solvotérmicos, pero con tamaños de cristal en la nanoescala. Incluso cuando los patrones de DRX se registran empleando radiación de sincrotrón, su resolución puede ser insuficiente para la determinación de la fase cristalina, por comparación con sus equivalentes formados por cristales de varias micras, o su tamaño de cristal, a partir de métodos tradicionales como la estimación mediante la ecuación de Scherrer. La presencia de la enzima durante la formación del material acentúa este efecto: se produce un ensanchamiento de los máximos de difracción en los biocatalizadores, que aumenta al incrementarse la concentración de proteína. Para entender el rol de la enzima en la formación de los biocatalizadores, el empleo de técnicas de caracterización que aporten información estructural de corto alcance es un primer paso obligado.

Este trabajo intenta arrojar luz sobre la naturaleza de las interacciones enzima-MOF dentro de composites de Lipasa@MOF preparados a través de metodologías *in situ*, por medio de la técnica de difracción PDF (Pair Distribution Function) bajo radiación sincrotrón. El verdadero potencial de esta técnica reside en que aporta información cuantitativa relativa al contenido de las fases y a los entornos locales (a corto y medio alcance) incluso en mezclas complejas, independientemente de la naturaleza amorfa o cristalina de los compuestos. Esto abre el camino al análisis de fases amorfas, semiamorfas o muy nanocristalinas que, por carecer de orden cristalino a largo alcance, escapan a la caracterización clásica por difracción basados en la dispersión de Bragg.

A lo largo de este trabajo, hemos cambiado sistemáticamente la naturaleza del soporte de MOF en los composites Lipasa@MOF, seleccionando NH₂-MIL-53(Al) o Fe-BTC, ambos

preparados de forma sostenible. Estos dos materiales MOF, que se han utilizado con éxito en la inmovilización de la lipasa, se eligieron como soportes representativos basados en MOF de naturaleza nanocrystalina y semimorfa, respectivamente. En ambos soportes se estudiaron cargas enzimáticas de 25 (Lip1) y 100 (Lip2) mg por g de biocatalizador y el soporte libre de enzima. A modo de comparación, también se estudiaron el NH₂-MIL-53(Al) convencional (preparado a alta temperatura), el MIL-100(Fe) y el Fe-BTC semiamorfo comercial (Basolite F-300).

Los patrones PDF del NH₂-MIL-53(Al) convencional y nanocrystalino, así como la diferencia entre ellos, se muestran en la **Figura 1(A)**. A corto alcance (hasta aprox. 30 Å), hay una muy buena coincidencia entre ambos. Eso era de esperar asumiendo que ambos materiales tienen la misma estructura. Sin embargo, la diferencia de intensidad de las oscilaciones más allá de 30 Å, que es más evidente en la curva de diferencia, indica que una cantidad sustancial de cristales no alcanza un tamaño superior a 3 nm para el NH₂-MIL-53(Al) nanocrystalino. Por otro lado, los nanocristales más grandes deben tener alrededor de 80 Å, ya que no se registra ninguna oscilación de PDF más allá de ese valor. Esta información contrasta fuertemente con los tamaños de partícula detectados por SEM (~ 30 nm) y los estimados a partir de la ecuación de Scherrer (13,3 nm).

La **Figura 1(B)** compara los patrones de PDF de corto alcance del MOF nanocrystalino NH₂-MIL-53 (Al) y los compuestos de Lipasa@NH₂-MIL-53 (Al). Como era de esperar, las oscilaciones de PDF de los compuestos se extienden en un rango aún más pequeño de distancias interatómicas que las oscilaciones en el correspondiente MOF nanocrystalino libre de enzimas. La última oscilación PDF de los compuestos apenas alcanza los 15 Å y es de muy baja intensidad. Esto significa que la enzima limita notablemente el crecimiento cristalino del NH₂-MIL-53(Al). Sin embargo, la superposición entre los patrones de PDF del NH₂-MIL-53(Al) nanocrystalino y las de ambos compuestos (no mostrados) no muestra evidencias de que la enzima modifique los entornos atómicos, a pesar de la imposición de la cristalinidad del material. Dicho efecto no se repite en el caso del Fe-BTC, donde la presencia de la enzima sí altera los entornos atómicos locales del MOF, cuya naturaleza semiamorfa de alguna manera haría que su "estructura" fuera más lábil.

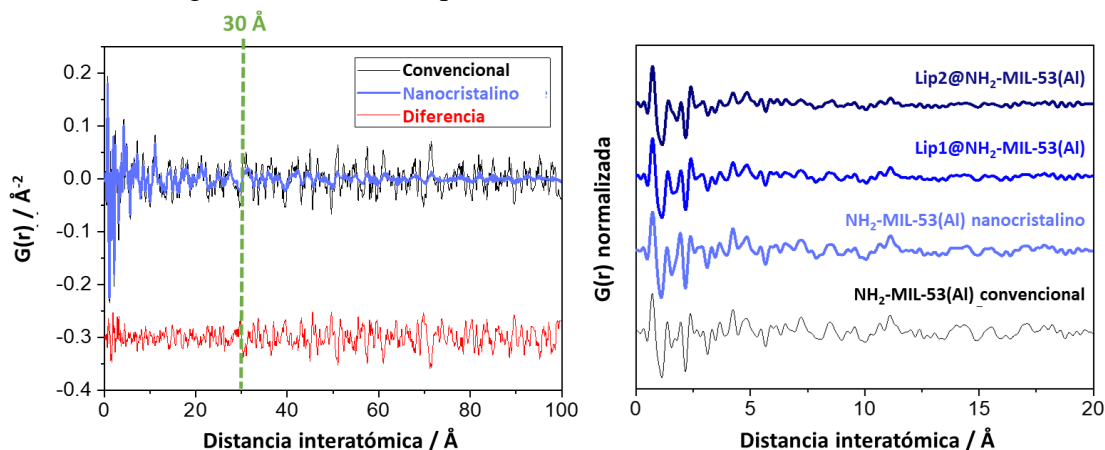


Figura 1. (A) PDF del NH₂-MIL-53(Al) convencional (línea negra) y nanocrystalinas (azul claro) y su diferencia (rojo). La línea discontinua vertical verde a 30 Å se muestra como el límite de las oscilaciones PDF del NH₂-MIL-53(Al) nanocrystalino. (B) PDF normalizados de corto alcance del NH₂-MIL-53(Al) convencional (negro) y nanocrystalino (azul claro) y los compuestos Lip1@NH₂-MIL-53(Al) (azul) y Lip2@NH₂-MIL-53(Al) (azul oscuro).

Agradecimientos

M.A.M. agradece al MINECO la concesión del contrato predoctoral BES-2017-082077. Los autores agradecen el apoyo de la Agencia Estatal de Investigación (PID2019-107968RB-I00/AEI/10.13039/501100011033, España).

MOF-TRIGGERED SYNTHESIS OF SUBNANOMETER Ag^0_2 CLUSTERS AND Fe^{3+} SINGLE ATOMS: HETEROGENIZATION LED TO EFFICIENT AND SYNERGETIC ONE-POT CATALYTIC REACTIONS

C. Bilanin¹, Y. Zheng¹, E. Tiburcio², J. Oliver-Meseguer¹, M. Mon¹, J. Ferrando-Soria², E. Pardo², A. Leyva-Pérez¹

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

² Instituto de Ciencia Molecular (ICMol), Universidad de Valencia, 46980 Paterna, Valencia, Spain
cribiar@upvnet.upv.es

The direct catalyst conversion of alkenes to alkynes is an unmet synthetic pathway with high potential impact in organic synthesis¹. Alkynes are pluripotential building blocks for organic synthesis, which engage in a multitude of reactions such as hydrogenation, hydroaddition, cross-coupling, metathesis and pericyclic reactions, to name a few, to give access to *i.e.* stereodefined alkenes, ketones, other alkynes and cyclic compounds.^{2–5} Therefore, we decided to search for a synthetic route for this reaction, which consists in forming a phenylsulfone from an styrene in order to synthesize an alkyne (Figure 1).⁶

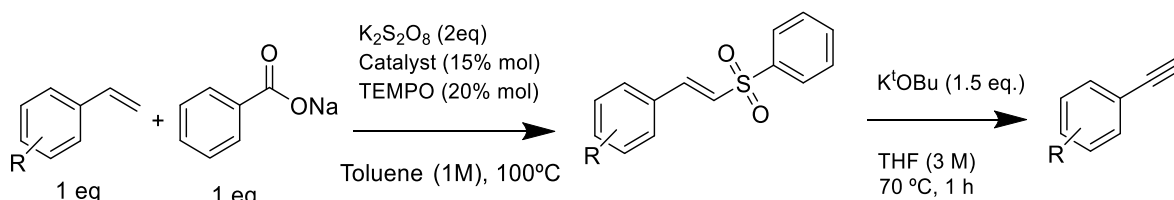


Figure 1: Reaction scheme for the formation of alkynes from styrene alkenes.

First of all, the reaction has been optimized using different homogeneous catalysts. The catalyst which obtained the best yield was silver nitrate (AgNO_3). Once the reaction parameters were optimized, the reaction mechanism was studied using different techniques like Electron Paramagnetic Resonance (EPR).

Then, a metal–organic framework (MOF), in particular $\text{Fe}^{3+}\text{Ag}^0_2\text{@MOF}$, was synthesized in order to perform the reaction with a heterogeneous catalyst. Therefore, the advantages of using a heterogeneous catalyst would be obtained, like catalyst reuses.

Next, the reaction parameters were optimized again for the $\text{Fe}^{3+}\text{Ag}^0_2\text{@MOF}$. It was noticed that TEMPO (2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl) can be removed when using the solid catalyst. Then, the reaction mechanism was studied again (Figure 2).

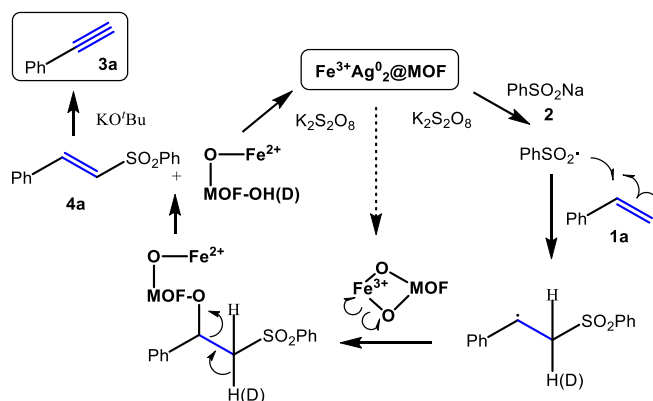


Figure 2: Reaction mechanism using $\text{Fe}^{3+}\text{Ag}^0_2@MOF$.

Finally, the reaction scope was done with many compounds (Figure 3).

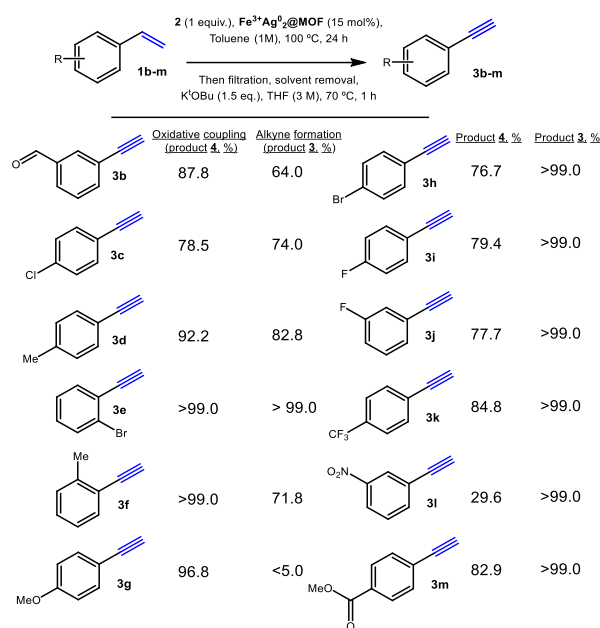


Figure 3: Reaction scope.

References

- Orita, A.; Otera, J. Elimination Strategy for Aromatic Acetylenes. *Chem. Rev.* **2006**, *106* (12), 5387–5412.
- Corma, A.; Leyva-Pérez, A.; Sabater, M. J. Gold-Catalyzed Carbon-Heteroatom Bond-Forming Reactions. *Chem. Rev.* **2011**, *111* (3), 1657–1712.
- Sahharova, L. T.; Gordeev, E. G.; Eremin, D. B.; Ananikov, V. P. Pd-Catalyzed Synthesis of Densely Functionalized Cyclopropyl Vinyl Sulfides Reveals the Origin of High Selectivity in a Fundamental Alkyne Insertion Step. *ACS Catal.* **2020**, *10* (17), 9872–9888.
- Zhang, M.; Jia, T.; Wang, C. Y.; Walsh, P. J. Organocatalytic Synthesis of Alkynes. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137* (32), 10346–10350.
- Leyva-Pérez, A.; Corma, A. Similarities and Differences between the “Relativistic” Triad Gold, Platinum, and Mercury in Catalysis. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51* (3), 614–635.
- Tiburcio, E.; Zheng, Y.; Bilanin, C.; Hernández-Garrido, J. C.; Vidal-Moya, A.; Oliver-Meseguer, J.; Martín, N.; Mon, M.; Ferrando-Soria, J. Armentano, D.; Leyva-Pérez, A.; Pardo, E. MOF-triggered Synthesis of Subnanometer Ag^0_2 Clusters and Fe^{3+} Single Atoms: Heterogenization Led to Efficient and Synergetic One-pot Catalytic Reactions. *In revision by Journal of the American Chemical Society*.

Acknowledgments

C.B. thanks ITQ for a contract. Y.Z. thanks to the China Scholarship Council (CSC No: 202009350009) for a Ph.D. fellowship M.M. and J.O.-M. acknowledge MICIIN from a contract under the Juan de la Cierva program (FJC2019–040523–I, and IJC2018–036514–I, respectively).

OBTENCIÓN SELECTIVA DE BIOCOMBUSTIBLES A PARTIR DE GVL SOBRE Pd-ZrO₂/C DERIVADO DE UiO-66(Zr) COMO PLANTILLA DE SACRIFICIO

M. Ronda Leal¹, N. Lázaro¹, A. Pineda¹, R. Luque² y A.A. Romero Reyes¹

¹ Universidad de Córdoba. Facultad /Escuela de Ciencias. Departamento de Química Orgánica.

² Universidad ECOTEC, Km. 13.5 Samborondón, Samborondón, EC092302, Ecuador.

q62rolem@uco.es

Introducción

Actualmente, el petróleo, utilizado mayoritariamente en la obtención de combustibles fósiles, es la fuente de carbono más abundante. Teniendo en cuenta la evidente dependencia de la sociedad con el uso de dichos combustibles, ha aumentado el interés en reducir la contaminación ambiental y el efecto invernadero que éstos provocan. Una de las alternativas más estudiadas es obtener productos de alto valor añadido partiendo de residuos, contribuyendo a una economía circular, siendo notoria la importancia de la catálisis en este tipo de procesos.

La biomasa lignocelulósica, conocida como la materia prima más abundante, es considerada como una de las fuentes de energías renovables más prometedoras. Esto se debe a que el uso de la misma no afecta al sustento alimenticio global y a que de ella derivan una gran cantidad de compuestos con grupos oxigenados funcionalizados, lo que hace que sea más fácil transformarlos en otras moléculas en un menor número de pasos en comparación a cuando se parte de moléculas derivadas del petróleo.

En este trabajo, un compuesto plataforma derivado de la biomasa lignocelulósica, la gamma-valerolactona (GVL, Figura 1), ha sido utilizado para la obtención de valeratos de alquilo (conocidos como “segunda generación de combustibles”) con catalizadores de óxidos de zirconio derivados de MOFs. La reacción ha sido llevada a cabo en un reactor de flujo continuo.

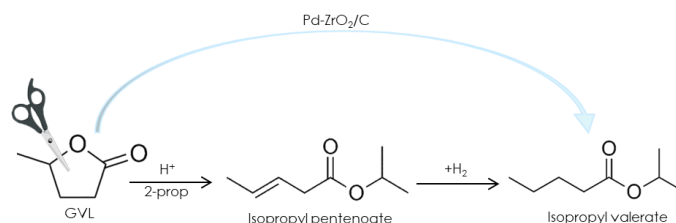


Figura 1. Esquema reacción: GVL a valerato de isopropilo en un solo paso.

Metodología

La síntesis del catalizador consta de dos procesos bien diferenciados (esquemáticos en Figura 2), el primero es la síntesis del MOF (NH₂-UiO-66(Zr)) y el segundo es la impregnación con Pd seguido de la calcinación del mismo para la obtención del catalizador final.

La síntesis del MOF utilizada fue un procedimiento solvotermal en autoclave. En los recipientes de teflón se introdujeron la sal precursora de zirconio (ZrCl₄) junto con el ácido 2-amino tereftálico como ligando orgánico y como disolvente se empleó N-N-Dimetilformamida (DMF). Esta mezcla se mantuvo a 120°C durante 24 horas antes de ser filtrada y secada, obteniendo de este modo el material NH₂-UiO-66 (Zr).

A continuación, se realizará la impregnación del Pd sobre el MOF sintetizado. Para ello se diluyó la sal de Pd (acetato de paladio) en una mezcla de etanol/agua= 1:1. Una vez disuelto se añadió la cantidad correspondiente de soporte (NH₂-UiO-66 (Zr)) que se dejó en agitación

continúa durante 4 horas. Por último, se llevó a calcinación en atmósfera inerte de N_2 a $600^\circ C$ durante 2 horas. Para activar el catalizador y reducir todo el Pd a su estado metálico se hizo pasar a $400^\circ C$ durante 2 horas una corriente de hidrógeno con un flujo de 10 mL/min. Se sintetizaron catalizadores de Pd-ZrO₂/C a diferentes porcentajes de paladio (0,5%, 1% y 2%), todos ellos fueron estudiados catalíticamente.

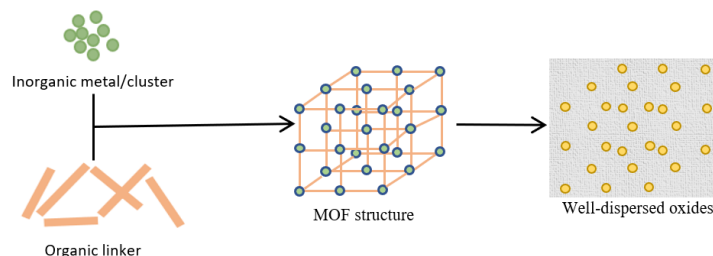


Figura 2. Síntesis de óxidos utilizando MOF como plantilla de sacrificio.

La actividad catalítica de los catalizadores fue investigada en un reactor en flujo continuo (Phoenix de Thalesnano). Se utilizó 2-propanol como disolvente, reactivo y donador de hidrógeno, aportando las condiciones necesarias para obtener el producto deseado. Se estudió la influencia de la temperatura, la cantidad de catalizador empleada y el porcentaje de paladio en el catalizador, con una concentración de GVL en disolución de 0,1M y un flujo de 0,1 mL/min.

Resultados

Para la caracterización del catalizador se utilizaron técnicas físico-químicas como: difracción de rayos-X (DRX), porosimetría de adsorción-desorción de N_2 , espectroscopía de rayos-X (XPS) y adsorción de piridina para evaluar los sitios ácidos del catalizador.

Tras estudiar en el reactor de flujo continuo la influencia de la temperatura, la influencia del Pd en diferentes porcentajes y la cantidad de catalizador se obtuvieron resultados satisfactorios, con conversiones de hasta un 70% y selectividad mayor al 99%, porcentajes que se mantienen hasta el 3 reuso del catalizador sin tratamiento de regeneración previo.

Tabla 1: Conversiones y selectividad de las reacciones estudiadas

Reacción	Catalizador	Conversión (% molar)	Selectividad
1	ZrO ₂ /C	0	0
2	0,5%Pd-ZrO ₂ /C Red	25	>99
3	1%Pd-ZrO ₂ /C Red	25	>99
4	2%Pd-ZrO ₂ /C Red	45	>99
5	2%Pd-ZrO ₂ /C Red	70	>99

Condiciones de reacción: GVL 0,1M, flujo 0,1mL/min, 30 bar, $220^\circ C$, 0,25g catalizador (reacción 1,2,3) y 0,5g de catalizador (reacción 4).

Conclusiones

La obtención de valerato de isopropilo ha resultado satisfactoria en el reactor de flujo continuo a una temperatura de $220^\circ C$, obteniendo conversiones del 70% y selectividad completa. Todo ello ha sido posible gracias al catalizador novedoso 2%Pd-ZrO₂/C, utilizando MOF como plantilla de sacrificio. Estos resultados continuarán estudiándose para hacer posible escalar las reacciones hechas hasta el momento a nivel industrial.

Agradecimientos

Marina Ronda agradece al Ministerio de Universidades la concesión de ayudas para contratos predoctorales FPU20/03875 y MINECO por colaborar en el proyecto PID2019-109953GB-100.

ACETAL PRODUCTION USING Zr-UiO-66 AND Hf-UiO-66 CATALYSTS

E. García-Rojas¹, J. Tapiador¹, P. Leo², G. Orcajo¹, C. Martos¹

¹Department of Chemical, Energy and Mechanical Technology.

²Department of Chemical and Environmental Technology, ESCET, Rey Juan Carlos University, C/Tulipán s/n, 28933 Mostoles, Spain
elena.garcia.rojas@urjc.es

Acetals have their main application in the chemical industry, including fine chemicals production like cosmetics and pharmaceutical products, both as intermediates or final compounds, but in recent years, these products are gaining relevance in the automotive industry as they can be used as bioadditives for oxygenated fuels, improving the properties of biodiesel and even reducing particulate emissions [1]. Therefore, it is necessary to replace traditional homogeneous catalysts for more efficient and sustainable process, using heterogeneous catalysts. In this context, metal-organic frameworks (MOFs) are interesting heterogeneous candidates to be tested in those kinds of reactions since they are porous, crystalline and versatile materials, formed by metal ion or cluster nodes and functional organic ligands, that can provide acid and basic active sites [2].

In this work, the stable structure UiO-66 with zirconium or hafnium was selected, to study the role of the metal in the acetalization of benzaldehyde with methanol. As shown figure 1, remarkable results have been achieved with both materials, highlighting faster kinetics in the case of Hf versus Zr, which can be related to the different Lewis/Brønsted acid character of both materials. In the light of these findings, the influence of different reaction variables was evaluated for UiO-66-Hf to determine the best operation conditions. Compared to the reaction conditions published in the literature [3], the catalyst load has been reduced by 99%, the amount of methanol by 50% and only 60 min are needed to achieve a 92% yield to acetal. Furthermore, the recyclability of the catalyst was also tested for at least 5 successive catalytic runs, keeping invariable its structure and catalytic activity.

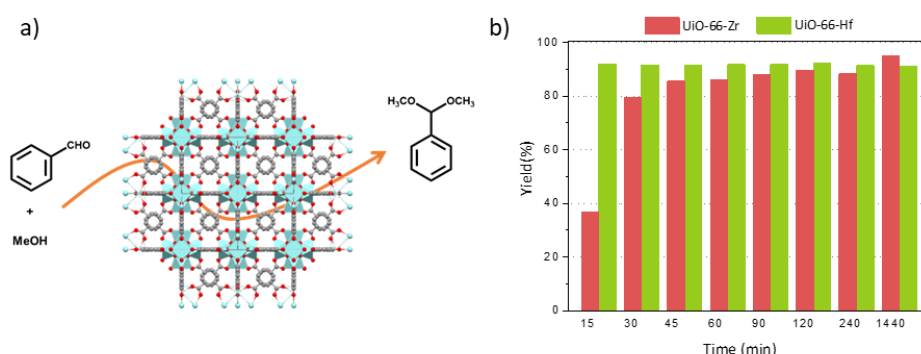


Figure 1. a) Reaction scheme. b) Catalytic performance of Zr/Hf-UiO-66 materials using benzaldehyde (1 mmol), methanol 3 ml (75 mmol), 50 wt.% catalyst loading and 30°C.

Acknowledgements:

The authors wish to thank to “Comunidad de Madrid” and European Structural Funds for their financial support to ACES2030-CM project (S2018/EMT-4319), and Rey Juan Carlos University for its financial support to HyMOF Project (M3032).

References

- [1] A. Smirnov, S. Selishcheva, V. Yakovlev, *Catalysts*. **2018**, *8*, 595.
- [2] L. Jiao, J.Y.R. Seow, W.S. Skinner, Z.U. Wang, H.L. Jiang, *Materials Today*. **2019**, *27*, 43–68.
- [3] M.N. Timofeeva, V.N. Panchenko, J.W. Jun, Z. Hasan, M.M. Matrosova, S.H. Jung, *Appl Catal A Gen*. **2014**, *471*, 91–7.

CATALIZADORES DE Ni-La SOPORTADOS SOBRE ESPUMAS CERÁMICAS PARA EL REFORMADO SECO DE METANO

A. Choya, B. de Rivas, J.I. Gutiérrez-Ortiz, R. López-Fonseca

*Tecnologías Químicas para la Sostenibilidad Ambiental (TQSA), Dpto. Ingeniería Química,
Facultad de Ciencia y Tecnología, Universidad del País Vasco UPV/EHU, Leioa.
andoni.choya@ehu.eus*

Introducción

El reformado seco de metano es un proceso catalítico muy prometedor que permite la valorización conjunta de dos gases de efecto invernadero (CO_2 y CH_4) para obtener gas de síntesis ($\text{CO} + \text{H}_2$) que se puede utilizar como materia prima para la producción de compuestos químicos y combustibles líquidos. Sin embargo, dada su alta endotermicidad, la implementación de este proceso a escala industrial requiere el desarrollo de sistemas catalíticos que permitan su intensificación y aseguren una alta actividad y estabilidad en el tiempo bajo condiciones realistas de operación. Los catalizadores de Ni derivados de la espinela de NiAl_2O_4 ya han demostrado una alta actividad a temperaturas moderadas (650-750 °C), y su incorporación sobre espumas cerámicas de celda abierta como soporte estructurado les permite operar a velocidades espaciales realistas ($>80.000 \text{ h}^{-1}$). Sin embargo, la estabilidad de estos catalizadores aun no es suficiente para su operación en condiciones industriales, debido principalmente a la intensa formación de depósitos carbonosos. Por esta razón, en este trabajo se plantea la incorporación de La, con el objetivo de aumentar la capacidad de regasificación del coque depositado sobre estos catalizadores, mejorando así su estabilidad.

Desarrollo experimental

Se sintetizaron varios precursores de $\text{NiAl}_2\text{O}_4\text{-La}_2\text{O}_3$ soportados sobre espumas cerámicas mediante el método de síntesis por combustión en solución (SCS). Las espumas de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (8 mm diámetro x 10 mm longitud) se sumergieron durante 5 minutos en una disolución de nitratos de níquel, aluminio y lantano con glicina. Las concentraciones de los nitratos fueron ajustadas para obtener una relación molar Ni/Al de 0,5 (el estequiométrico para el NiAl_2O_4) con una carga metálica de La en el rango de 0 a 10% en peso con respecto a la espinela incorporada. Las espumas impregnadas se secaron al aire y se colocaron en un horno a 300 °C durante 30 minutos para iniciar la reacción de combustión entre la glicina y los nitratos. Las operaciones de impregnación y combustión se repitieron hasta 4 veces más para depositar una carga metálica total del 10% en peso en las espumas, tras lo cual fueron sometidas a calcinación a 850 °C durante 4 horas. Las muestras se caracterizaron mediante XRD y $\text{H}_2\text{-TPR}$ y su actividad y estabilidad se estudiaron en un reactor tubular de lecho fijo a temperatura constante de 700 °C durante 72 horas. La mezcla de reacción utilizada fue de 10% CH_4 /10% CO_2 /80% N_2 con una velocidad espacial de 96.000 h^{-1} . Antes de cada reacción, las espumas calcinadas se sometieron a un proceso de reducción in situ con 5% H_2 / N_2 a 850 °C durante 4 horas.

Resultados y discusión

La caracterización de las espumas calcinadas mediante XRD solo detectó señales atribuibles a la matriz cerámica de las espumas, compuesta de varias fases como mullita, cordierita, cristobalita y $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, y a la espinela de aluminato de níquel NiAl_2O_4 . No se detectaron picos de difracción atribuibles a La_2O_3 para ninguna de las cargas de La, lo que indica una

buena dispersión de este promotor en la superficie de las espumas. La estimación del tamaño de cristal de la fase de NiAl_2O_4 mediante la ecuación de Scherrer indicó que todas las espumas calcinadas presentaban esta espinela con un tamaño de cristal en torno a 20-25 nm independientemente de la carga de La. El análisis de los precursores calcinados mediante H_2 -TPR no reveló diferencias reseñables en la reducibilidad con la carga de La. En todos los casos, los perfiles TPR presentaron dos etapas en el proceso de reducción, una a bajas temperaturas (300-600 °C) correspondiente a la reducción de pequeñas cantidades de NiO segregado, y otra a altas temperaturas (>650 °C) atribuible a la reducción del NiAl_2O_4 . La cuantificación de los perfiles de reducción permitió determinar el consumo de H_2 de cada etapa, estimándose así que más del 90% del níquel depositado en las espumas se encontraba como NiAl_2O_4 , justificándose así la ausencia de señales XRD del NiO segregado por su baja concentración.

Tras la reducción de las espumas, mediante la cual el NiAl_2O_4 se transformó en Ni y $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, las señales XRD detectadas de NiAl_2O_4 desaparecieron, siendo reemplazadas por una señal débil atribuible a la presencia de cristales de Ni metálico. Ninguna de las señales de la matriz cerámica se vio alterada tras la reducción, lo que indica que las espumas son completamente inertes químicamente. El tamaño medio de los cristales de Ni fue de 10 nm en todos los casos.

La estabilidad de los catalizadores reducidos se estudió siguiendo la evolución de la conversión de CH_4 durante las 72 horas de duración de los ensayos de reacción, tal como se recoge en la Figura 1. Los resultados evidenciaron el efecto beneficioso de la incorporación de La sobre la estabilidad catalítica. Así, el catalizador sin La sufrió una pérdida drástica de actividad tras aproximadamente 60 horas de reacción, mientras que los catalizadores con La fueron capaces de operar de forma estable durante las 72 horas manteniendo niveles de conversión en torno al 58-63%. Tras los ensayos de reacción, se determinó mediante termogravimetría la cantidad de coque generado en cada uno. Los resultados revelaron que el catalizador sin lantano generó $1,47 \text{ gc g}^{-1}$, coherentes con una desactivación drástica como la observada. Por otro lado, los catalizadores promocionados con La presentaron valores de generación de coque entre $0,40 \text{ gc g}^{-1}$ para la muestra 6La, que exhibió el mejor comportamiento catalítico, y $0,90 \text{ gc g}^{-1}$ para la muestra 10La, que sufrió una pérdida significativa de conversión al inicio de la reacción, pero pudo operar de forma estable durante el resto del experimento.

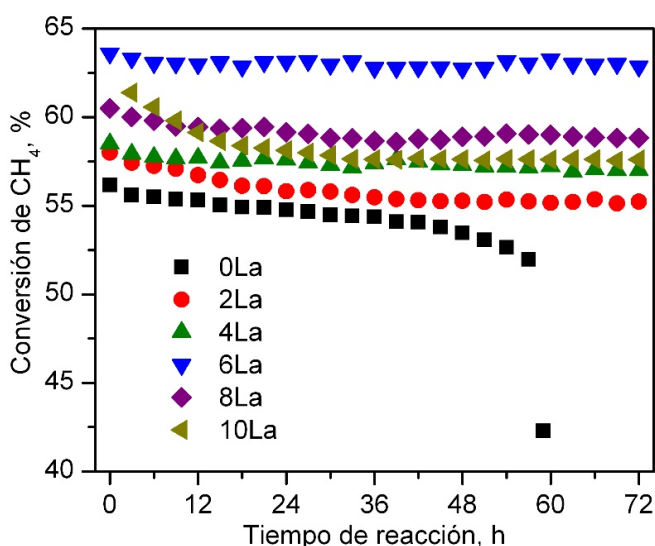


Figura 1. Evolución de la conversión de CH_4 de los catalizadores con el tiempo de reacción.

Agradecimientos

Los autores desean agradecer el apoyo financiero prestado por el Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades (PID2019-107105RB-I00 AEI/FEDER, UE y PDC2022-133897-I00), el Gobierno Vasco (IT1509-22) y la Universidad del País Vasco UPV/EHU (DOCREC21/23).

CATALIZADORES SOPORTADOS EN PRASEODIMIA PARA APLICACIONES RELACIONADAS CON LA REACCIÓN DE REFORMADO SECO DE METANO

L. Herráez¹, M. Murcia¹, D. Goma², M.P. Yeste², M.A. Cauqui², A. García-García¹

¹Grupo MCMA, Departamento de Química Inorgánica e Instituto Universitario de Materiales, Universidad de Alicante, Sant Vicent del Raspeig, Alicante, SPAIN

²Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica y Química Inorgánica, Universidad de Cádiz, Puerto Real, Cádiz, SPAIN
lucia.herraez@ua.es

La reacción de reformado seco de metano (*dry reforming of methane, DRM*) es un proceso que tiene como objetivo la conversión de CH₄ y CO₂ en gas de síntesis (*syngas*, H₂+CO), elemento básico esencial para procesos industriales y de conversión de energía a escala mundial y para la síntesis de combustibles y productos químicos de alto valor añadido. El dióxido de carbono y el metano son los dos gases de efecto invernadero más importantes, siendo responsables del cambio climático. Sin embargo, también resultan ser fuentes de carbono muy abundantes y de bajo coste. El potencial de DRM en la mitigación del aumento de las emisiones de gases de efecto invernadero y otros beneficios medioambientales, (como el posible aprovechamiento de biogás) han despertado un renovado interés en dicha tecnología catalítica. Casi 30 años de estudios intensivos al respecto han identificado a los catalizadores de Ni como los candidatos más prometedores para DRM debido a su bajo coste y alta actividad inicial (comparable a los catalizadores basados en metales nobles). Sin embargo, hasta la fecha, no hay tecnología comercial DRM disponible debido en gran parte a la desactivación del catalizador *in situ* por depósitos de carbono (coque) y/o sinterización de especies de Ni. Estudios previos han demostrado que una de las características clave para el diseño de catalizadores para este proceso es la inclusión de óxidos metálicos como soportes para la fase activa, que se caractericen por una elevada capacidad de almacenamiento de oxígeno (OSC). En este sentido, la presencia de especies de oxígeno muy lábiles puede ser determinante para gasificar a las especies de carbono indeseadas y evitar los depósitos de coque, incrementando la eficiencia y el tiempo de vida del catalizador. Igualmente, las posibles vacantes de oxígeno generadas pueden asistir en la etapa de activación de las moléculas de CO₂. En esta línea, estudios previos del grupo demostraron la elevada capacidad de liberación de oxígeno en atmósfera inerte de óxidos mixtos basados en ceria-praseodimia, siendo la praseodimia pura la formulación que presentaba mayor capacidad global de emisión de oxígeno y mayor actividad catalítica en la reacción de combustión de carbonilla en contacto íntimo, lo que podría simular su capacidad en la oxidación de potenciales depósitos carbonosos. La utilización de praseodimia como soporte de catalizadores en la reacción de reformado de metano no ha sido apenas estudiada, por ello, el objetivo de este trabajo consiste en la preparación de una serie de catalizadores con el denominador común de un mismo soporte en su formulación, conteniendo el mismo porcentaje de fase activa: 5% de Ni, 5% de Co y la combinación bi-metálica 5%Ni/5%Co (sintetizando dos catalizadores en los que se ha variado el orden en la impregnación de las fases activas) para evaluar su interés en aplicaciones relacionadas con el reformado seco de metano, tanto en la modalidad de *chemical-looping* (primero se alimenta CH₄ y luego CO₂), como cuando el CH₄ y el CO₂ están co-alimentados en la corriente gaseosa de entrada. Para el presente estudio, se ha sintetizado un soporte de praseodimia pura (PrO_{2-δ}) por el método de precipitación de los precursores metálicos (nitratos en medio básico) y posterior calcinación a 500°C. Las fases activas correspondientes se han incorporado mediante un procedimiento de impregnación húmeda y posterior calcinación, también a 500°C. La

caracterización de los catalizadores frescos, pre-reducidos y utilizados tras reacción se ha llevado a cabo mediante las siguientes técnicas (o algunas de ellas): adsorción de N_2 a 77 K, DRX *in situ*, XPS, TEM y RTP- H_2 . La **Tabla 1** muestra la nomenclatura, algunos parámetros de la caracterización textural y estructural de los catalizadores, así como datos representativos obtenidos de la reacción de reformado seco de metano. En el presente resumen, por cuestiones de brevedad, solo se presentarán resultados de la reacción de reformado seco de metano (reactivos co-alimentados). De la caracterización de los catalizadores se desprende que los parámetros texturales y estructurales no cambian mucho a lo largo de la serie de catalizadores lo que constituye un buen punto de partida para el análisis de la naturaleza de la fase activa. En principio se infiere una muy buena dispersión de las fases activas sobre la praseodimia, pues del estudio mediante DRX *in situ* no se aprecian picos relativos a fases de níquel y/o cobalto, ni en los catalizadores frescos, ni en los pre-reducidos en H_2 , aunque sí hay evidencias, como era esperable, de un grado de reducción muy elevado del soporte (próximo a la fase Pr_7O_{12}).

La **Figura 1** presenta la variación de la conversión de CO_2 y CH_4 en porcentaje, frente al tiempo, para todos los catalizadores sintetizados. En líneas generales, la presencia de Ni es esencial para conseguir elevadas actividades y rendimientos en H_2 apreciables, y las interacciones Ni/soporte parecen determinantes a la hora de influenciar la actividad y selectividad de la reacción DRM. Es reseñable que el catalizador de formulación 5%Ni/ $PrO_{2-\delta}$, presenta unos valores muy estables de conversión de reactivos (hasta 5 horas de reacción), y unos rendimientos en productos de reacción muy elevados (82,2%, para H_2 y 88,2% para CO), que son en conjunto, muy superiores a otros datos publicados en bibliografía para catalizadores con semejantes cargas de fase activa. El orden de impregnación de las fases activas, parece ser determinante en la actividad, puesto que el catalizador 5%Co/5%Ni/ $PrO_{2-\delta}$, además de sufrir desactivación durante el curso de la reacción, muestra menores rendimientos en H_2 y CO y mayor disparidad en cuanto a la relación $X_{CO_2}(\%)/X_{CH_4}(\%)$ que el catalizador 5%Ni/5%Co/ $PrO_{2-\delta}$, lo que es consistente con su mejor reducibilidad (ver datos de RTP- H_2). El hecho de que la relación de productos H_2/CO sea ligeramente menor que 1 y que la $X_{CO_2}(\%)$ sea superior a la $X_{CH_4}(\%)$, puede sugerir que la reacción RWGS procede en cierta extensión para todos los casos.

Tabla 1. Nomenclatura, algunos parámetros de la caracterización textural y estructural de los catalizadores y datos representativos de la reacción de reformado seco de metano.

Nomenclatura	S_{BET} (m^2/g)	Tamaño medio cristal (nm)	$\mu mol H_2$ red/ g_{cat}	$X_{CH_4}(\%)*$	$X_{CO_2}(\%)*$	CH_4/CO_2*	Rend. H_2 (%)*	Rend. CO (%)*	$H_2/CO*$
5%Ni/ $PrO_{2-\delta}$	25	10,9	590,6	88,6	91,1	0,97	82,2	88,2	0,93
5%Ni5%Co/ $PrO_{2-\delta}$	28	12,3	607,9	84,5	87,5	0,97	76,0	84,1	0,90
5%Co5%Ni/ $PrO_{2-\delta}$	15	10,1	570,1	73,2	80,6	0,91	68,1	75,1	0,91
5%Co/ $PrO_{2-\delta}$	24	12,9	172,3	7,7	8,5	0,90	-	4,7	-
$PrO_{2-\delta}$	31	12,6	315,8	3,6	2,4	1,49	-	0,5	-

* Datos calculados como valores promedio obtenidos durante la última hora de cada experimento

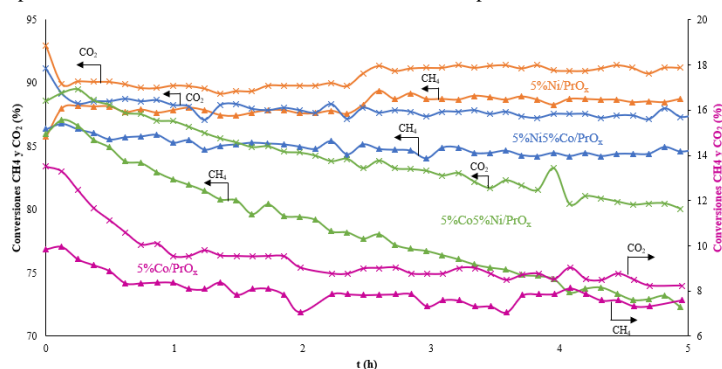


Figura 1. Conversiones de los reactivos en la reacción de reformado seco de metano. Condiciones: 4:4:92= $CH_4:CO_2:He$; 100mL/min; WSHV 120 L/g h; T^a 750°C ($m_{cat}=50$ mg).

EFFECTO PROMOTOR DE METALES NOBLES SOBRE CATALIZADORES DE COBRE EN LA PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO GRIS

J.L. Santos, J. Gascon

KAUST Catalysis Center (KCC), King Abdullah University of Science and Technology (KAUST)

jose.santos@kaust.edu.sa

Introducción

En plena transición energética de los combustibles fósiles para aplicaciones móviles, el hidrógeno parece destacar como vector energético del cambio. Al ser compuesto secundario, se requiere de su obtención y de todas las opciones posibles, el reformado húmedo de metanol (MSR) destaca como proceso prometedor para la producción de hidrógeno gris, principalmente por su alto rendimiento y conveniencia. Aunque desde 1985, el catalizador más empleado en esta reacción ha sido el basado en Cu/ZnO/Al₂O₃ con un contenido de cobre del 35-50%, también se han examinado una gran variedad de metales nobles y no nobles, así como catalizadores basados en metales de los grupos 8-10 [1]. Sin embargo, la sinergia producida en la fase activa de la reacción, cobre reducido y diferentes metales nobles, como oro, paladio o plata, no ha sido aun extensamente evaluada. Para cubrir esta falta de conocimiento, en este trabajo se ha estudiado el papel promotor de metales noble, ejemplificados en el oro, el paladio y la plata, en catalizadores de cobre soportados sobre alúmina.

Experimental.

Se sintetizó por coprecipitación una serie de catalizadores basados en cobre soportados sobre alúmina, dopados con un 2% de metal noble. La coprecipitación de las sales de nitrato se realizó a temperatura ambiente, agitando magnéticamente a un pH constante de 10 alcanzado por una mezcla Na₂CO₃ y NaOH. Tras 48 horas, la fracción precipitada se recuperó por filtración al vacío, se secó a 100°C toda la noche y se calcinó a 500°C durante cuatro horas. El oro se añadió al catalizador por intercambio aniónico asistido con amoníaco, y el paladio y la plata se añadieron por impregnación en etanol y reducción por sonicación. Tras la adición de todos los metales, los catalizadores fueron calcinados de nuevo a 350°C durante 4 horas. Un total de 50 mg de cada catalizador calcinado sin diluir se testó en un sistema de reactores de alto rendimiento, compuesto por cuatro reactores paralelos de acero inoxidable. La mezcla de productos MeOH/H₂O (1:1v/v) se alimentó en continuo para alcanzar una velocidad espacial de 2000 h⁻¹ y las prestaciones catalíticas se evaluaron entre 150 y 350°C. Además, se realizó un test de cinco ciclos consecutivos de enfriamiento-calentamiento y un ciclo en continuo de más de 50 h. de estabilidad, para evaluar la robustez y la estabilidad de los catalizadores sintetizados.

Resultados y discusión.

El DRX de los catalizadores calcinados, **Figura 1**, muestra para ambos catalizadores, picos característicos de óxido de cobre (II) (CuO, 2θ 35.4, 35.5, 38.7, 38.9, 48.7, 68.1) y espinela de cobre (CuAl₂O₄, 2θ 31.3, 36.9, 59.4, 65.3), sin embargo, no se pudo determinar la presencia de oro en el catalizador dopado. Lo que sugiere una gran dispersión del oro en la

superficie del catalizador. Sin embargo, es claro como el segundo proceso de calcinación tras la deposición de oro, aumenta el tamaño de cristal de la fase de óxido de cobre sin modificar la fase espinela. Por otro lado se encontró que la presencia de oro, redujo la temperatura de reducción de cobre en casi 40°C, sin modificar su reducibilidad notablemente. Esto podría explicarse debido a que el dopado de oro no modifica la fase espinela, la cual es más estable térmicamente que la especie de óxido de cobre.

La carga metálica en los catalizadores fue evaluada mediante ICP, **Tabla 1**. Se encontraron cargas de oro, próximas al valor nominal (2% en peso), lo que muestra una gran precisión del método de incorporación de oro. Por otra parte, el proceso de anclaje de oro en la superficie catalítica, facilitada por los grupos oxigenados superficiales, redujo el porcentaje de oxígeno, aumentando la carga metálica relativa del catalizador sin dopar, como se determinó por ICP. Este aumento de carga metálica relativo, no conllevó un fuerte aumento del tamaño de partícula promedio de cobre metálico tras reducción, como se muestra por TEM.

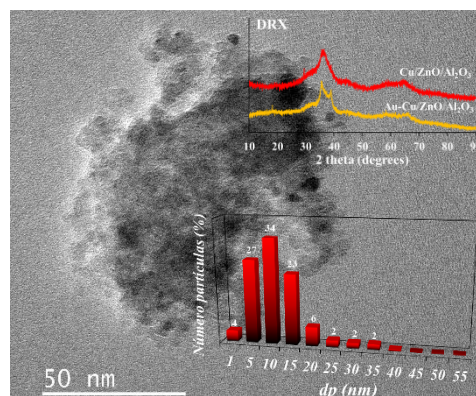


Figura 1. Micrografía TEM, Distribución de tamaño de partícula de cobre y DRX del catalizador Au-Cu/ZnO/Al₂O₃.

Tabla 1. Reducibilidad, carga metálica y tamaño de partícula promedio de los catalizadores preparados.

Catalizador	TPR		ICP				TEM
	T ^a reducción (°C)	Reducibilidad (%)	Cu (%)	Zn (%)	Al (%)	Au (%)	Tamaño de partícula promedio de Cu (nm)
Cu/ZnO/Al ₂ O ₃	245	47	27	11	18	--	17
Au-Cu/ZnO/Al ₂ O ₃	207	46	31	13	20.6	1.9	19

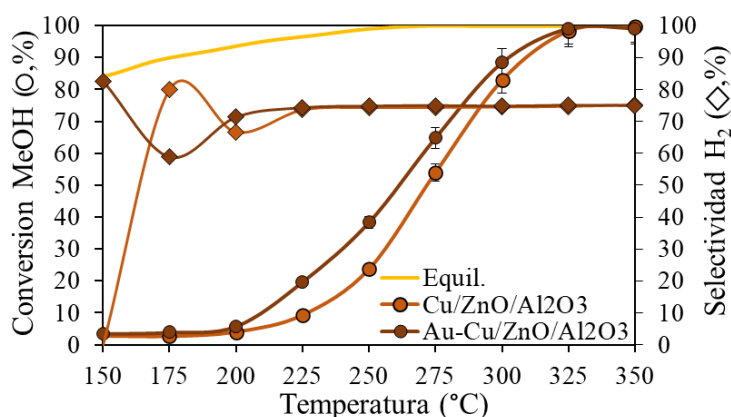


Figura 2. Influencia del efecto promotor de oro sobre la actividad catalítica del catalizador Cu/ZnO/Al₂O₃.

estaría relacionada con la disminución de la temperatura de reducción de cobre en el catalizador dopado con oro. La selectividad hacia la reacción de reformado húmedo de metanol, no se vio modificada tras la incorporación de oro al catalizador de cobre.

Aunque no mostrado en este abstract, la presencia de oro mejoró la estabilidad catalítica del catalizador de cobre, sin mostrar pérdida aparente de la conversión tras cinco ciclos de enfriamiento-calentamiento.

Bibliografía

[1] Deng Y. et al., *J. Environ. Manag.* **2022**, 321 116019. S.J. *Polymers* **2011**, 3, 1377-1397.

PRODUCCIÓN DE BIOHIDRÓGENO MEDIANTE REFORMADO CATALÍTICO EN FASE ACUOSA DE RESTOS DE PODA SOLUBILIZADOS

M. Torres, J. Justicia, J.A. Baeza, L. Calvo, F. Heras, M.A. Gilarranz

Departamento de Ingeniería Química, Universidad Autónoma de Madrid.

Ciudad Universitaria de Cantoblanco, 28049, Madrid, España.

maria.torresm@uam.es

El biohidrógeno, de origen biomásico, constituye un vector esencial en la transición hacia una economía circular y un modelo energético sostenible. El reformado catalítico en fase acuosa (APR) permite transformar materia orgánica en disolución en un gas rico en hidrógeno (acompañado exclusivamente de CO₂ y pequeñas cantidades de alcanos ligeros), operando en condiciones relativamente suaves (200-250 °C y 15-50 bar) [1]. En este trabajo se exploran las posibilidades de valorización de residuos biomásicos de carácter lignocelulósico (WBM), procedentes de poda urbana, mediante la combinación de un pretratamiento y APR para producir biohidrógeno. La WBM inicial fue sometida a un pretratamiento hidrotermal con el objetivo de alcanzar la máxima solubilización de materia orgánica en el agua de proceso, la cual fue utilizada como alimentación de la etapa de APR. La **Figura 1** muestra el esquema del proceso propuesto.

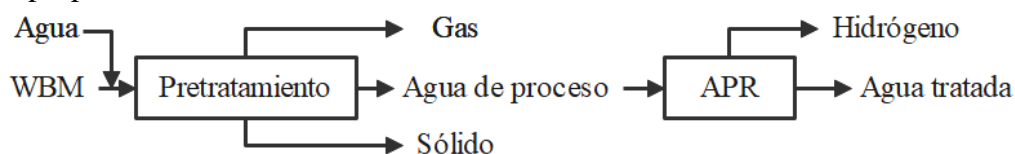


Figura 1. Esquema del proceso propuesto.

En el pretratamiento se empleó una relación WBM/H₂O de 1/10 (kg/L) y un tiempo de reacción de 1 h, estudiándose la influencia de la temperatura (180, 200 y 220 °C) sobre el rendimiento en la solubilización de la biomasa (gTOC/mL y gTOC/gWBM).

La **Figura 2** muestra los resultados de la etapa de pretratamiento. Se observa que la solubilización de la materia orgánica aumenta linealmente con la temperatura de operación, obteniéndose mayor solubilización a 220°C. En esta etapa se generó, además, una corriente gaseosa compuesta, en todos los casos, exclusivamente por CO₂.

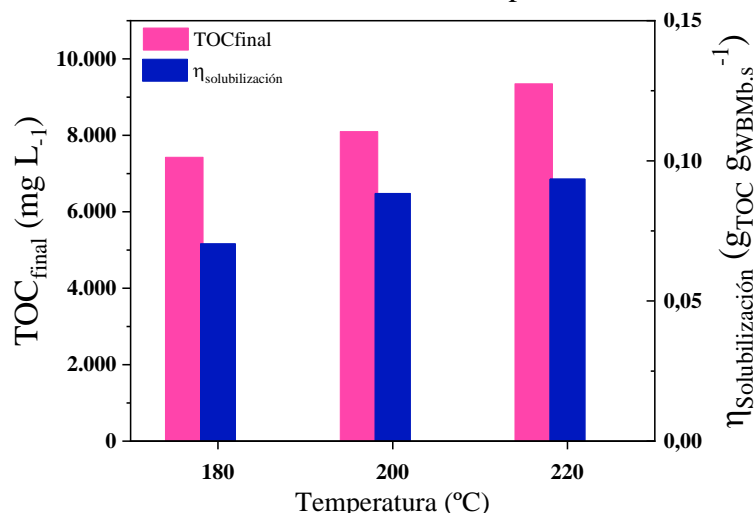


Figura 2. Solubilización de biomasa en el pretratamiento a diferentes temperaturas.

Las aguas de proceso, obtenidas en el pretratamiento a diferentes temperaturas, se diluyeron para estudiar la influencia de la concentración inicial de materia orgánica (1.000, 2.000 y 3.000 mgTOC/L) en la etapa de APR. Los experimentos de APR fueron llevados a cabo durante 4 h a 220°C y presión autógena (en torno a 15 bar), usando un catalizador con 3%w de Pt soportado en negro de humo (ENSACO250). Los resultados de la **Tabla 1** muestran la conversión de materia orgánica disuelta (X_{TOC}), conversión de carbono inicial a gases (CC_{gas}) y rendimiento a hidrógeno respecto de materia orgánica alimentada en la etapa de APR y de la WBM inicial ($gH_2/gTOC$ y $gH_2/gWBM_{b.s.}$, respectivamente).

Tabla 1. Resultados del APR de las aguas de proceso obtenidas en el pretratamiento de WBM.

T pretratamiento (°C)	C_{TOCini} APR (mg/L)	X_{TOC} (%)	CC_{gas} (%)	Producción H_2	
				($gH_2/gTOC$)	($gH_2/gWBM_{b.s.}$)
180	1.000	61,1	43,8	9,57	0,67
	2.000	39,5	15,6	1,46	0,10
	3.000	34,9	15,4	1,28	0,09
200	1.000	53,4	38,9	11,09	1,28
	2.000	33,3	14,1	1,66	0,19
	3.000	51,1	25,8	5,41	0,62
220	1.000	66,5	37,1	9,55	0,89
	2.000	32,7	12,8	1,41	0,13
	3.000	15,1	16,4	1,70	0,16

Se observa que el incremento de concentración inicial de materia orgánica afecta negativamente a todos los parámetros indicativos del proceso de APR, en particular a la producción de hidrógeno, lo que puede estar relacionado con la desactivación del catalizador. Los mejores resultados se obtuvieron alimentando 1.000 mgTOC/L, independientemente de la temperatura de pretratamiento de la WBM. Por otro lado, la máxima producción de hidrógeno (11,1 $gH_2/gTOC$) se obtuvo cuando el pretratamiento se realizó a 200°C, aunque se alcanzaron valores ligeramente más altos de X_{TOC} con las aguas obtenidas a 220°C y de CC_{gas} cuando la temperatura del pretratamiento fue de 180°C. En todos los casos, pudo determinarse que el gas de APR está compuesto esencialmente por H_2 y CO_2 (con una selectividad a H_2 del 29% para el caso de máxima producción, citado anteriormente), con presencia de metano y propano en bajas concentraciones (<5% en total). La alta concentración de CO_2 es indicativa de la competencia con la reacción de carbonización hidrotermal, además de que la reacción de *water gas shift* se encuentra muy favorecida a las condiciones de operación del APR.

Los valores máximos de rendimiento a H_2 que se han obtenido son comparables a los reportados en otros estudios, lo que permite proponer este proceso como una alternativa interesante para la valorización de biomásas residuales para producción de biohidrógeno [2].

Bibliografía

- [1] Davda RR, Shabaker JW, Huber GH et al. *App Catal B Environ* 2005, 56(1-2):171-186.
 [2] Deorsola, F. A., Tosches, D., Bensaid, S. et al. *Catal Today* 2017, 304:153-164.

Agradecimientos. Los autores agradecen la financiación recibida de la Agencia Estatal de Investigación (Ministerio de Ciencia e Innovación) a través del proyecto HYDROCIRCLE (TED2021-130054B-I00) del Plan de Recuperación Transformación y Resiliencia, a la Comunidad de Madrid por el proyecto BIO3 (S2018/EMT-4344). J. Justicia agradece la financiación del proyecto PID2019-108445RB-I00 de la Agencia Estatal de Investigación (Ministerio de Ciencia e Innovación).

SINTESIS, ACTIVIDAD Y ESTABILIDAD DE CATALIZADORES Cu-Ni SOPORTADOS EN CeO₂ PARA REFORMADO DE ETANOL CON VAPOR

K.C. Pájaro, A. Martínez-Arias, V. Cortés Corberán

Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (ICP), CSIC, Madrid, España

vcortes@icp.csic.es

1. Introducción

El etanol como materia prima es muy atractivo para la producción de hidrógeno, ya que tiene como ventajas su alto contenido de hidrógeno (H/C=3), es fácil de transportar y almacenar, y puede obtenerse a partir de fuentes renovables (biomasa), lo que resulta particularmente interesante para el tratamiento de residuos agrícolas o forestales. Comparado a otras alternativas, el reformado de etanol con vapor (SRE) ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{CO}_2 + 6\text{H}_2$; $\Delta H_r = 173.4 \text{ kJ/mol}$) puede proporcionar el rendimiento de H₂ más alto por molécula de etanol. Entre los sistemas catalíticos activos para esta reacción de reformado, los basados en metales de transición, en especial el níquel, han sido ampliamente investigados como alternativa a los metales nobles en catalizadores para SRE por su bajo coste; sin embargo, es más propenso a sufrir desactivación por coquización y/o sinterización a altas temperaturas. Ello ha llevado a investigar el uso de dopantes metálicos en composiciones bimetalicas y/o cambios de soporte para mejorar su desempeño catalítico y su estabilidad.

En este trabajo se ha investigado el efecto de la composición metálica Ni-Cu en los catalizadores bimetalicos y sus contrapartes monometálicas soportadas en CeO₂. Los sistemas fueron preparados por el método de coprecipitación en microemulsiones inversas al objeto de maximizar la interacción entre componentes. Se han caracterizado por diversas técnicas (S_{BET}, XRD, Raman, TPR y XPS) y se ha examinado su actividad y estabilidad para SRE.

2. Experimental

Los catalizadores monometálicos o el bimetalico de Cu-Ni soportados en óxido de cerio fueron sintetizados mediante coprecipitación en microemulsiones inversas obteniendo así los catalizadores: Ni₄Ce₆, Ni₂Cu₂Ce₆ y Cu₄Ce₆, donde la razón molar empleada fue de 4 moles de metal por cada 6 de cerio, como se indica en los nombres. Los catalizadores calcinados a 650 °C fueron caracterizados por adsorción de N₂, difracción de rayos X (XRD), espectroscopía Raman, reducción a temperatura programada (TPR) y espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS). Su actividad se evaluó en un reactor continuo de lecho fijo, con una mezcla etanol (EtOH)/agua/helio con razón molar de 2.9/17.3/79.8 y W/F=0.12 g_{cat.}h/gEtOH. Los catalizadores frescos fueron pretratados con 10% O₂/He a un flujo total de 100 ml/min a 650°C durante 1 hora. Se realizaron test catalíticos preliminares a temperaturas entre 400-650°C y la estabilidad de la actividad catalítica se estudió a 500°C durante 18h. Las muestras que registraron desactivación se regeneraron in situ usando el mismo pretratamiento, y se repitió el ensayo de estabilidad catalítica. Reactivos y productos se cuantificaron por cromatografía de gases (GC) utilizando dos columnas empaquetadas (tamiz molecular y porapak QS) y un detector de conductividad térmica (TCD)

3. Resultados y discusión

Todos los catalizadores mostraron estructuras correspondientes a materiales mesoporosos con histéresis II, y se presentó en todos los casos CeO₂ con estructura fluorita. La sustitución de Ni por Cu, o la incorporación del Cu al CeO₂ aumentaron el parámetro de red del óxido,

lo que podría indicar una reducción parcial del cerio, consistente con el análisis XPS y la presencia de vacantes evidenciada mediante Raman, consistente también con la incorporación parcial de los metales en la estructura fluorita del CeO_2 . La S_{BET} del monometálico Ni_4Ce_6 fue superior a las de $\text{Ni}_2\text{Cu}_2\text{Ce}_6$ y Cu_4Ce_6 . (57, 42 y $30 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, respectivamente). Los TPR mostraron diferencias significativas en la reducibilidad de los catalizadores, al adicionar Cu en el catalizador Ni_4Ce_6 se desplazan los picos de reducción a temperaturas inferiores, lo que podría indicar que existe una interacción intermetálica entre el Ni y el Cu en el bimetálico.

Los test catalíticos preliminares a varias temperaturas mostraron que todos los catalizadores sufren desactivación en diferentes grados al pasar el tiempo (Figura 1); por tanto, para efectos comparativos, se estudió la estabilidad de los catalizadores frescos a 500°C (Figura 2) y el efecto de la regeneración oxidativa de los catalizadores desactivados en un reactor de lecho fijo a presión atmosférica.

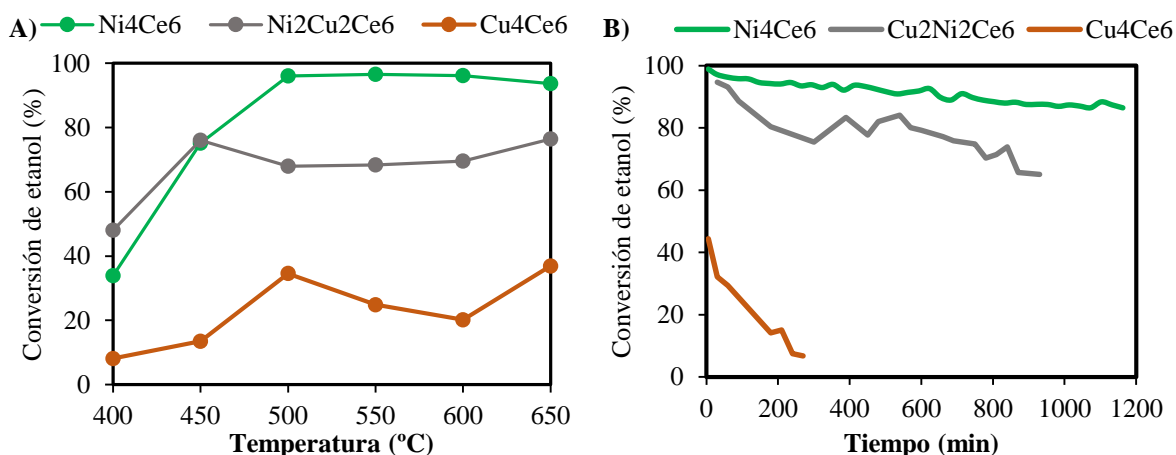


Figura 1. A) Conversión de etanol a diferentes temperaturas B) Evolución de la conversión de etanol en el tiempo a 500°C .

Los catalizadores que contenían níquel mostraron conversión inicial casi total, siendo el Cu_4Ce_6 mucho menos activo. A diferencia de lo reportado para otros sistemas Ni-Cu, el bimetálico $\text{Ni}_2\text{Cu}_2\text{Ce}_6$ se desactivó más rápidamente que el Ni_4Ce_6 , que sólo perdió un 12,5% de conversión en 18 horas, mostrando excepcionalmente un alto nivel de conversión y selectividad. Se analizó la evolución de los diferentes productos de reacción en correlación con los perfiles de desactivación observados.

Tras la regeneración de los catalizadores se observó que el monometálico Cu_4Ce_6 no recuperó su actividad inicial y presentó una desactivación rápida y total. El bimetálico $\text{Ni}_2\text{Cu}_2\text{Ce}_6$ tampoco recuperó su actividad inicial y tendió a desactivarse de forma similar a las muestras iniciales. El análisis de las muestras tras SRE muestra la presencia de depósitos de carbono como principal causa de la desactivación observada en los sistemas con Cu.

4. Conclusiones

Los catalizadores mono- (Cu y Ni) y bi-metálico (Cu-Ni) soportados sobre CeO_2 fueron preparados mediante coprecipitación en microemulsiones inversas, lo que facilita la integración parcial del componente metálico en la estructura fluorita del soporte CeO_2 y mejora la movilidad del oxígeno en las interfases activas con el metal correspondiente. Esto permite mantener un excepcional nivel de actividad SRE y selectividad a H_2 en el sistema Ni_4Ce_6 . Los catalizadores $\text{Ni}_2\text{Cu}_2\text{Ce}_6$ y Cu_4Ce_6 mostraron menor nivel de actividad como consecuencia de la menor cantidad de níquel, mucho más activo que el cobre, y el mayor nivel de desactivación sufrido.

ESTUDIO DEL MECANISMO DE REACCIÓN DEL FOTO-REFORMADO DE GLICEROL SOBRE SISTEMAS DE Pt-TiO₂-g-C₃N₄

M. C. Herrera-Beurnio, F. J. López-Tenllado, J. Hidalgo-Carrillo, J. Martín-Gómez, R. Estévez, F. J. Urbano, A. Marinas

*Departamento de Química Orgánica, Instituto Químico para la Energía y el Medioambiente (IQUEMA), Universidad de Córdoba, E-14071 Córdoba, España
b52hebem@uco.es*

El sistema energético actual está principalmente basado en el consumo de combustibles fósiles que, aparte de estar agotándose paulatinamente, liberan en su combustión gases que contribuyen al calentamiento global. De esta manera, se buscan fuentes de energías renovables alternativas y sostenibles, como el hidrógeno, que solo libera vapor de agua en su combustión. No obstante, dado que el H₂ no existe libre en la naturaleza, la sostenibilidad global pasa por obtener ese H₂ a partir de fuentes renovables y no fósiles como ocurre en la actualidad. Una opción es producir H₂ mediante foto-reformado de biomasa. En este proceso, la biomasa es irradiada en presencia de un fotocatalizador y en condiciones anaerobias, dando lugar, a través de reacciones redox, a H₂, productos de oxidación intermedia y, eventualmente, CO₂. Dado que ese CO₂ fue fijado previamente por las plantas, en conjunto, la obtención de hidrógeno mediante foto-reformado de biomasa se considera que tiene un balance neutro en emisiones de CO₂.

El TiO₂ es el fotocatalizador más empleado en fotocatálisis; sin embargo, su rápida recombinación del par electrón-hueco y ancho bandgap (3.2 eV) limitan su eficiencia y su aplicación al uso de radiación UV, respectivamente. Entre las alternativas descritas para solventar estas desventajas se encuentran el acoplamiento del TiO₂ con otro semiconductor que absorba en el visible (como el g-C₃N₄), generando heterouniones; y la incorporación de metales (como el Pt) que ralenticen la recombinación electrón-hueco. En un trabajo anterior [1] se sintetizaron sistemas de Pt-TiO₂-g-C₃N₄ (heterounión, mezcla física y sistemas individuales) y se ensayaron en la obtención de H₂ a partir de trietanolamina. El TiO₂ empleado fue Evonik P25, sólido usado comúnmente como referencia en fotocatálisis, mientras que el g-C₃N₄ se obtuvo a partir de melamina. Finalmente, el platino (0.5% en peso) fue incorporado por fotodeposición. Se comprobó que mediante la selección de luz de diferente longitud de onda en la fotodeposición se puede, de alguna manera, controlar tanto el tamaño de partícula de Pt resultante como el semiconductor en el que se incorpora de manera preferencial. Esto, a su vez, tiene el correspondiente efecto en la actividad catalítica. En el presente trabajo se realiza un estudio de la producción de H₂ a partir del glicerol, subproducto de la generación de biodiésel. Además, se busca analizar no solo la fase gaseosa de las reacciones para ver su producción de H₂ y CO₂, sino también la fase líquida de las mismas para estudiar la aparición de intermedios orgánicos derivados del glicerol. Estos intermedios pueden arrojar luz acerca del mecanismo de reacción tanto sobre cada semiconductor por separado (g-C₃N₄ y TiO₂) como sobre la heterounión.

Los fotocatalizadores empleados fueron aquellos descritos en [1] obtenidos empleando luz UV en la fotodeposición de Pt. La nomenclatura es Ptuv/Ti y Ptuv/CN para semiconductores individuales, Ptuv/TiCN para la heterounión y Ptuv/(Ti+CN) para la mezcla física. Las reacciones de foto-reformado se llevaron a cabo en un fotorreactor Penn PhD Photoreactor M2 con radiación LED ($\lambda = 365 \text{ nm}$, $213 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$). Se emplearon viales cilíndricos Pyrex de 20 mL, irradiando suspensiones de catalizador ($1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) en disoluciones acuosas de glicerol al 0.5% (v/v) durante 6 h, con un flujo de Ar de $4 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. La composición de la

fase gas fue analizada por cromatografía de gases empleando un cromatógrafo Agilent Technologies 7890A con detector de conductividad térmica; y la fase líquida se analizó por cromatografía de líquidos usando un equipo Waters 2695 HPLC con detectores de índice de refracción y diodos en fila.

Los resultados obtenidos, en todos casos, muestran una relación H_2/CO_2 superior a la estequiométrica definida para la reacción de foto-reformado del glicerol (c.a. 4 vs 2.33), lo que evidencia la acumulación de intermedios de oxidación del glicerol en la fase líquida de las reacciones. En estas condiciones, el sistema más efectivo en la producción de H_2 fue Ptuv/Ti, seguido de Ptuv/(Ti+CN) lo que puede indicar que en la mezcla física el TiO_2 con Pt es el que contribuye en mayor medida a la producción de H_2 (**Tabla 1**). Por HPLC se determinó que la conversión de glicerol (%) fue mayor con Ptuv/TiCN. Sin embargo, en todos los sistemas se observaron los mismos intermedios principales: gliceraldehído, glicolaldehído, acetaldehído y dihidroxiacetona, que contribuyen en un balance de masas de carbono de en torno al 90%. La presencia de estas especies demuestra que el glicerol sufre tres rutas de degradación: la oxidación de los grupos alcoholes de los carbonos 1 o 3 (gliceraldehído), del carbono 2 (dihidroxiacetona) o la ruptura del enlace C-C (glicolaldehído). Sin embargo, debido a que estas especies se encuentran en todas las reacciones, aunque en distintas proporciones, no aportan aun resultados concluyentes acerca del mecanismo de la heterounión.

La **Figura 1** muestra las posiciones relativas de las bandas de valencia y conducción de los dos semiconductores. Como puede observarse, el TiO_2 puede generar radicales hidroxilo (OH^\bullet) y el $g-C_3N_4$ aniones superóxido ($O_2^{\bullet-}$). En la actualidad se están realizando ensayos con atrapadores radicálicos de estas especies, junto con el seguimiento de especies radicálicas por resonancia paramagnética del electrón, tratando de arrojar más luz acerca del mecanismo de reacción, tanto en los sistemas individuales Ptuv/Ti o Ptuv/CN como en la heterounión Ptuv/TiCN.

Tabla 1. Resultados del foto-reformado de glicerol a $\lambda = 365$ nm.

Catalizador	H_2 (mmol·g ⁻¹)	Ratio H_2/CO_2	Conversión glicerol (%)
Ptuv/Ti	77.7	3.8	26.8
Ptuv/(Ti+CN)	55.4	4.0	26.6
Ptuv/TiCN	33.2	4.2	37.5
Ptuv/CN	2.8	*	4.3

*Valor de CO_2 no detectado

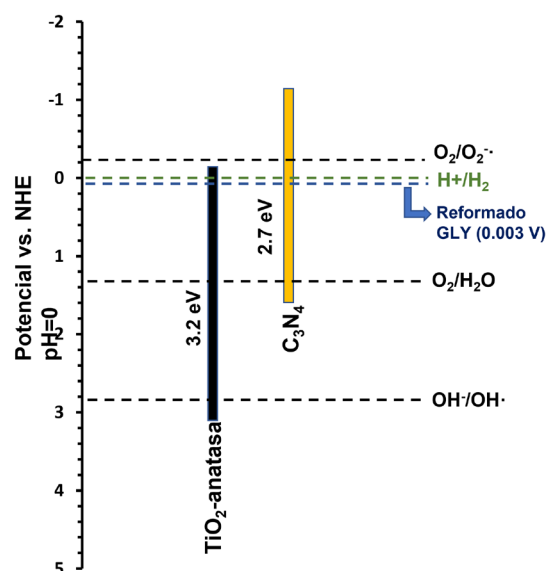


Figura 1. Potenciales de oxidación y *bandgap* de los semiconductores empleados

Agradecimientos – Ministerio de Ciencia e Innovación MCIN/AEI/10.13039/501100011033 (PID2019-104953RB-I00), Junta de Andalucía – Proyectos de Excelencia – Ref. P18-RT-4822 y Fondos FEDER.

1. M. C. Herrera-Beurnio, F.J. López-Tenllado, J. Hidalgo-Carrillo, J. Martín-Gómez, R. Estévez, M. Castillo-Rodríguez, G. de Miguel, F.J. Urbano, A. Marinas. *Catalysis Today*. 2023, 413-415, 113967. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2022.11.028>.

DESIGN OF BI-FUNCTIONAL Ni-ZEOLITES FOR ETHYLENE OLIGOMERIZATION: CONTROLLING Ni SPECIATION AND ZEOLITE PROPERTIES BY ONE-POT AND POST-SYNTHETIC Ni INCORPORATION

A. Martínez Gómez-Aldaraví, C. Paris, A. Corma, M. Moliner, C. Martínez

*Instituto de Tecnología Química, Universitat Politècnica de València- Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Avenida de los Naranjos s/n, 46022, Valencia, Spain
admargme@itq.upv.es*

The excessive exploitation of fossil fuels in the last decades forces to find alternative renewable sources and, at the same time, to be more efficient and sustainable when employing current industrial processes. In this sense, different sustainable routes have been described in the last years to obtain light olefins from biomass-derived products, fact that would allow producing high added-value molecules, such as gasoline/diesel range products, plasticizers, or solvents, from non-fossil sources by olefin oligomerization processes. Among diverse materials, zeolites has been widely studied as efficient oligomerization catalysts due to their tuneable acidity and shape selectivity [1].

From the different light olefins, ethylene cannot be easily activated by acid catalysts. Indeed, different transition metals, especially Ni, have been reported to be active components for activating the ethylene molecule. This metallic function has been classically incorporated within the zeolite structures by ion-exchange or impregnation procedures, mostly resulting in the presence of Ni²⁺ species. The Ni divalent cation has been reported as the active specie and allows the formation of larger olefins following the Cosse-Arlman mechanism, by consecutives steps of coordination, insertion and release of the resulting butenes [2].

Although the presence of acid sites in zeolites (i.e. framework Al species) permits improving the Ni stabilization as divalent cations for their participation as active sites in the Cosse-Arlman mechanism, they can also catalyse consecutives/side reactions of the larger olefins formed, such as co-oligomerization or cracking. Their presence will also promote catalyst deactivation once the product is too bulky to be released from the microporous channels. Thus, one interesting approach to improve the catalyst resistance against deactivation could be the preparation of Ni-containing nanosized zeolites with suitable topologies that would help reducing diffusion pathways for reagents and products, thus minimizing excessive undesired consecutive reactions [3].

In the present work, the preparation of different Ni-containing zeolitic materials has been rationalized by different one-pot and post-synthetic approaches to evaluate the influence of the catalysts synthesis protocols on the ethylene oligomerization reaction. Different MFI and BEA zeolites with different Si/Al ratios (from 10 to 40), different crystal sizes (from micron-sized to nano-sized particles) and different procedures to incorporate the Ni species (from the traditional post-synthetic procedures to one-pot synthesis procedures employing N-ligands) have been proposed. The resulting materials have been thoroughly characterized to determine the physico-chemical properties of the zeolite supports as well as the chemical state and distribution of the Ni species. Finally, the ethylene oligomerization reaction has been studied under near-ambient [4] and high-pressure [5] reaction conditions to

analyse/define structure-activity relationships of the different Ni-containing zeolite-based catalysts.

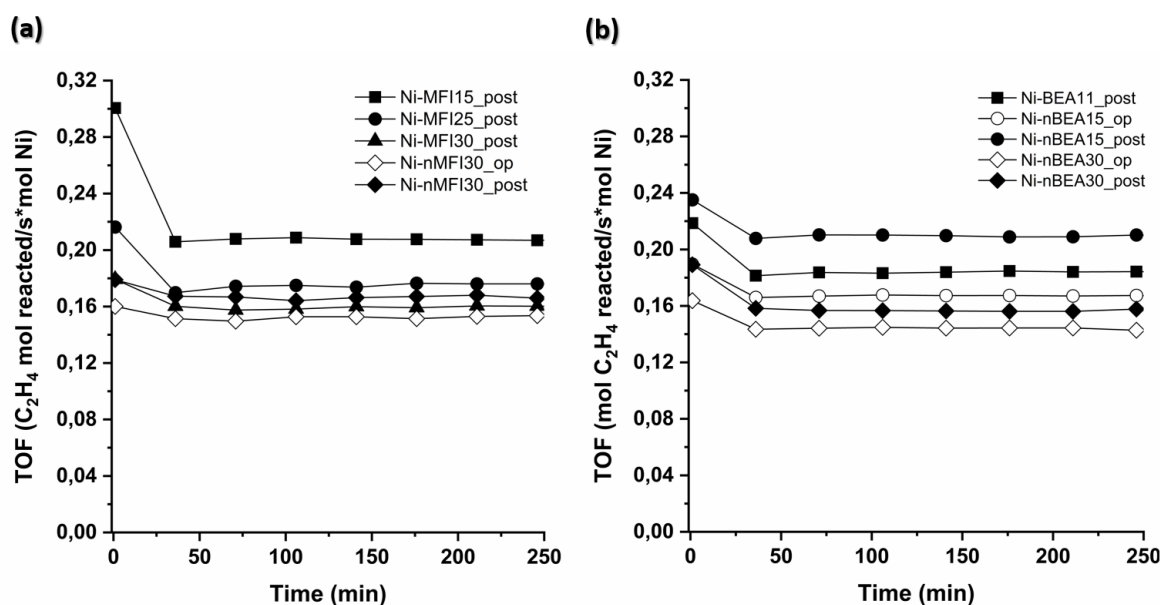


Figure 1. Reacted ethylene (mol) normalized by Ni content in Ni-containing MFI (a) and BEA (b) materials under near-ambient pressure. Reaction conditions: 180°C, 2.5 bar, WHSV = 16.3 h⁻¹ Qt=600 mL/min (% vol N₂=97.5, % vol C₂H₄=2.5%), m_{cat}=63 mg

Acknowledgements

This work has been supported by Spanish Government through PID2021- 122755OB-I00 funded by MCIN/AEI/10.13039/501100011033 and TED2021-130739B-I00 funded by MCIN/AEI/10.13039/501100011033/EU/PRTR, and by the GVA through AICO/2021/201. AMGA acknowledges the Spanish Government for a Severo Ochoa FPI scholarship (PRE2019-088361). The Electron Microscopy Service of the UPV is also acknowledged for their help in sample characterization.

References

- [1] A. Finiels, F. Fajula, V. Hulea. *Catal. Sci. Technol.*, 2014,4,2412
- [2] K. Toch, J.W. Thybaut, M. A. Arribas, A. Martínez, G.B. Marin. *Chemical Engineering Science* 173 (2017) 49-59
- [3] E.M. Gallego, C. Paris, M.R Díaz-Rey, M.E Martínez-Armero, J. Martínez-Triguero, C.Martínez, M. Moliner, A.Corma. *Chem. Sci.* 8 (2017) 8138-8149
- [4] A. Saxena, R. Joshi, R.R Seemakuthi, E. Koninckx, L.J. Broadbelt, J. Greeler, R. Gounder, *ACS Eng.Au.* 2 (2022) 12-16
- [5] S.Moon, H. J Chae, M.B Park, *App. Catal. A. General* 553 (2018) 15-23

OBTENCIÓN DE 5-HIDROXIMETILFURFURAL A PARTIR DE AGAROSA Y GALACTOSA USANDO NANOESFERAS DE SÍLICA-ALÚMINA

B. Torres-Olea, G. Rodríguez-Carballo, C. García-Sancho, R. Moreno-Tost, J. Cecilia, P. Maireles-Torres

Departamento de Química Inorgánica, Cristalografía y Mineralogía (Unidad Asociada al ICP-CSIC), Facultad de Ciencias, Campus de Teatinos, Universidad de Málaga, 29071 Málaga, España
benjamin@uma.es

Introducción

En los últimos años, existe un gran interés en la obtención de moléculas plataforma mediante el uso de materias primas renovables. El 5-hidroximetilfurfural (HMF), una de estas moléculas plataforma, es un compuesto valioso para la producción de monómeros para polímeros y vectores energéticos y se obtiene de la deshidratación de hexosas en medio ácido. Las algas son una fuente de biomasa rica en carbohidratos que crecen, tanto en aguas dulces como marinas, mucho más rápido que las plantas terrestres, y no necesitan tierras de cultivo fértiles y limitadas, por lo que no competirían con la industria alimentaria. Uno de los polisacáridos presentes en las algas es la agarosa, cuya hidrólisis produce galactosa, una hexosa que puede usarse como precursora de HMF en presencia de un catalizador ácido. En este trabajo se han sintetizado una serie de nanoesferas mesoporosas de óxidos de aluminio y silicio para valorizar los componentes presentes en las algas hacia HMF.

Resultados y Discusión

Las reacciones se llevaron a cabo en reactores de vidrio tipo *batch* de 15 mL con 0,15 g de galactosa o agarosa, 0,05 g de catalizador, 1,5 mL de agua y 3,5 mL de metil isobutil cetona. Durante la reacción, los reactivos, ya sea agarosa o galactosa, producen HMF mediante procesos de hidrólisis y deshidratación, gracias a los centros ácidos presentes en el catalizador. El HMF resultante, más hidrofóbico, se extrae de la fase acuosa y queda retenido en la fase orgánica, donde es más estable. En este estudio, se emplearon catalizadores basados en nanoesferas de sílica-alúmina, denominadas como ASN X , donde X indica la relación molar Si/Al presente en el material ($X=10, 20$ ó 40).

La morfología de los nanocatalizadores se ha estudiado mediante microscopías electrónicas de transmisión (TEM) (**Figura 1a, 1b y 1c**) y de barrido (SEM) (**Figura 1d, 1e y 1f**). Se observa que la cantidad de aluminio en el catalizador afecta a la morfología que presenta el material. ASN20 y ASN40 presentan una morfología esférica con una estructura de nanoagujas que parten de un punto central al exterior. Con bajas cantidades de aluminio, las esferas son más perfectas, tal y como demuestran las imágenes de SEM. Sin embargo, esa esfericidad se pierde parcialmente para el catalizador con el mayor contenido de Al, ASN10. Las estructuras que presentan esos materiales es porosa, y permite la difusión de productos y reactivos. Usando la técnica de adsorción-desorción de N₂ a -196 °C se ha demostrado que sus áreas específicas son elevadas (435-591 m²/g) (**Figura 1g, 1h**). La mayor parte de esta área pertenece a mesoporos, que son fácilmente accesibles y minimizan las limitaciones difusionales. Mediante XPS se ha estudiado la composición superficial de los materiales, detectando un gran exceso de aluminio en la superficie respecto a su valor teórico (**Figura 1h**). Esto se debe a la deposición de aluminio sobre el esqueleto de sílice de las nanoesferas, lo cual favorece la exposición de los centros activos del material durante el proceso de reacción.

Las nanoesferas se emplearon, primeramente, en la transformación de galactosa, una aldosa presente en la agarosa, a HMF (**Figura 2a**). Los diferentes materiales mostraron una actividad similar en el proceso de transformación de galactosa a HMF a 170 °C, a diferentes tiempos, convergiendo sus rendimientos de HMF (38%) a tiempos más largos. Sin embargo, cuando se usa agarosa como reactivo, un polímero de galactosa y 1,6-dehidrogalactosa, presente en las macroalgas rojas, los catalizadores mostraron una selectividad mucho más elevada a HMF (**Figura 2b**). Esto se debe a la mayor facilidad de la 1,6-dehidrogalactosa para deshidratar en HMF que la galactosa. En estas condiciones, se logró un rendimiento del 78% en HMF en presencia de ASN20, tras 7 h de reacción a 170 °C.

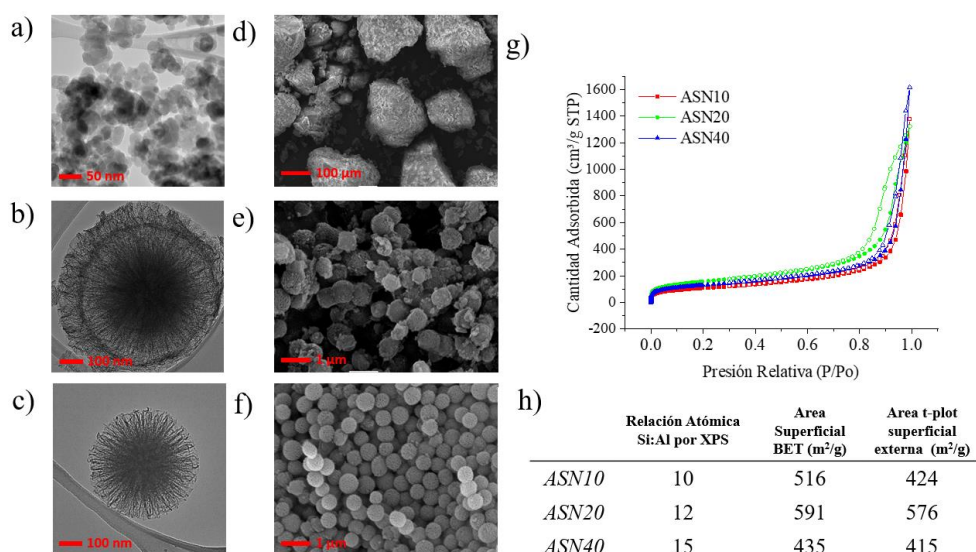


Figura 1. Imágenes de TEM: a) ASN10, b) ASN20, c) ASN40, y SEM: d) ASN10, e) ASN20, f) ASN40. G) Isothermas de adsorción y desorción de N₂ a -196 °C. h) Caracterización físico-química de ASNX.

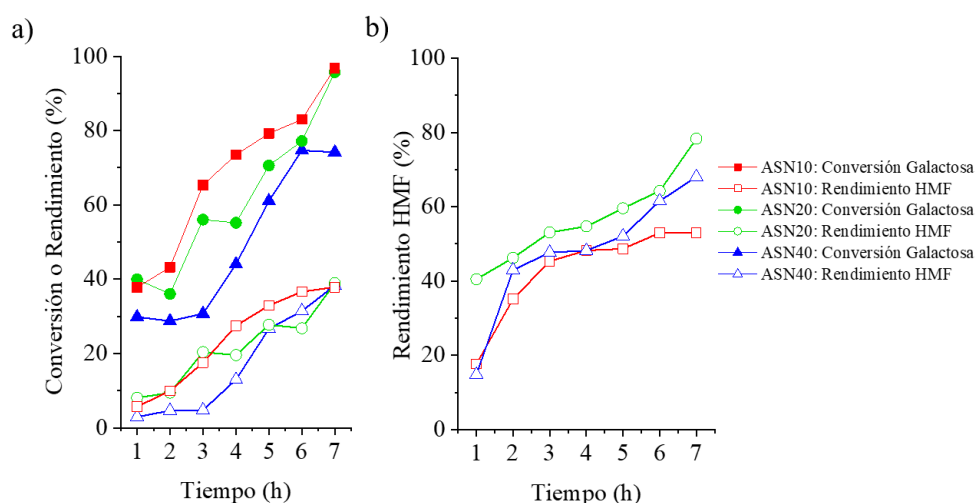


Figura 2. a) Conversión de galactosa y rendimiento en HMF encontrados en la transformación de galactosa. b) Rendimiento en HMF obtenido en la transformación de agarosa.

Agradecimientos

Los autores agradecen al Ministerio de Innovación y Ciencia por la financiación y a los Fondos FEDER (PID2021-122736OB-C42). B. Torres-Olea agradece al Ministerio de Universidades su contrato predoctoral (FPU20/02334).

ENVENAMIEN TO SELECTIVO DE CENTROS ACTIVOS CON CLORO PARA PROMOVER LA HIDROGENÓLISIS DEL ENLACE HIDROXILO FRENTE A LA HIDROGENACIÓN DEL ANILLO FURÁNICO

A. Barranca¹, I. Agirrezabal-Tellería¹, P.L. Arias¹, M. Rellán- Piñeiro², M.A. Ortuño², I. Gandarias¹

¹Escuela de Ingeniería de Bilbao. Universidad del País Vasco (UPV/EHU). Plaza Ingeniero Torres Quevedo 1. 48013 Bilbao (España)

²Centro Singular de Investigación en Química Biológica e Materiais Moleculares (CIQUS), Universidade de Santiago de Compostela, 15782 Santiago de Compostela (España)

inaki.gandarias@ehu.es

Las reacciones de hidrogenación son habituales en la valorización de productos plataforma derivados de la biomasa, como el furfural (FUR), el 5-(hidroximetil)furfural (5-HMF) o los compuestos derivados de la lignina, con el fin de disminuir su relación O/C [1]. En estas reacciones, la selectividad es muy importante, ya que la hidrogenólisis del enlace C-O compite con la hidrogenación del anillo aromático. El 2-metilfurano (2-MF) es una molécula derivada de la biomasa con usos como pesticida, fármaco antipalúdico y en la industria cosmética [2]. También se considera un excelente bioaditivo para la gasolina debido a su alto octanaje (103) y capacidad calorífica. La ruta de reacción (Figura 1) implica la hidrogenación inicial del furfural en alcohol furfurílico (FAL). Posteriormente, la hidrogenólisis del grupo hidroxilo da lugar al 2-MF (ruta 1). Esta ruta compite con la hidrogenación del anillo furánico (ruta 2), que produce alcohol tetrahidrofurfurílico (THFA), el cual, a su vez, puede transformarse en pentanodiolos (1,5- y 1,2-PDO) mediante la apertura de anillo con la rotura del enlace C-O. Los productos derivados de la hidrogenación del anillo furánico, es decir, el THFA y los PDO, se han agrupado con el acrónimo en inglés RHDP, para una mejor discusión de los resultados de selectividad.

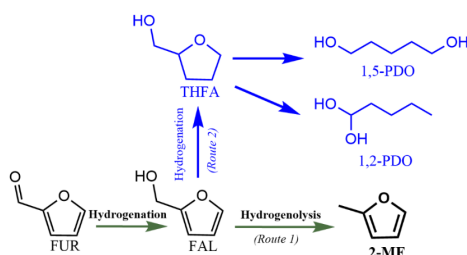


Figura 1. Rutas de reacción para la transformación de furfural en 2-metilfurano y en los subproductos principales. Los compuestos en azul (ruta 2) se agrupan bajo las siglas RHDP (Ring Hydrogenation Derived Products).

En este trabajo, se analiza el efecto del cloro superficial sobre la actividad y selectividad de catalizadores Cu-Co soportados sobre γ -Al₂O₃. Se estudiaron dos fuentes diferentes de cloro. En primer lugar, se prepararon catalizadores bimetalicos con un contenido nominal total de metal del 35 % en peso, a partir de diferentes sales, cloruros y/o nitratos, mediante la técnica de impregnación húmeda. Estos catalizadores se denominan Cu^(Cl/N)-Co^(Cl/N), "Cl" se refiere al precursor cloruro y "N" al precursor nitrato. A continuación, y con el fin de ajustar el contenido de cloro superficial, se utilizaron diferentes concentraciones de solución acuosa de HCl, es decir, 0,25 M, 0,50 M y 1,00 M, durante la impregnación húmeda de los precursores sobre la γ -Al₂O₃. Todos los catalizadores se trataron en las mismas condiciones de calcinación y pre-reducción. Los tests de actividad se llevaron a cabo en reactores discontinuos de 50 mL a diferentes temperaturas de reacción y a una presión inicial de hidrógeno de 30 bar. Los catalizadores preparados se caracterizaron por DRX, XPS, RTP y

DTP-NH₃. Además, se realizaron cálculos de Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) con el Paquete de Simulación Ab-Initio de Viena (VASP).

La Figura 2.A muestra la relación entre la selectividad, o el rendimiento de 2-MF, y el % en peso de Cl superficial (medido por XPS) para todos los catalizadores bimetalicos ensayados. Para el catalizador Cu^N-Co^N (0 % en peso de cloro residual en la superficie), la relación RHDP/2-MF es superior a uno, lo que indica que se favorece la hidrogenación del anillo furánico. En cambio, para todos los catalizadores con cloro superficial, que se prepararon utilizando al menos una sal de cloro y/o HCl en la etapa de impregnación, esta relación es prácticamente cero. Estos resultados indican que el cloro superficial inhibe las reacciones de hidrogenación del anillo aromático.

Se realizaron cálculos DFT en Co(111) y Co(0001), y se examinó la adsorción de FUR y FAL bajo diferentes coberturas de Cl. El FAL puede interactuar con la superficie del catalizador a través de modos de adsorción planos (configuración **a**) o inclinados (**b**). En ausencia de Cl ($\theta = 0,00$), la configuración **a** se ve claramente favorecida sobre la **b** en 0,84 eV. El mismo escenario se encuentra cuando se incluye un Cl ($\theta = 0,06$) (Figura 2B), obteniéndose una diferencia de 0,80 eV. Curiosamente, esta tendencia cambia drásticamente a mayores coberturas. Con cuatro Cl, ambas configuraciones son casi isoenergéticas, siendo **a** favorecida sobre **b** por sólo 0,20 eV. Con cinco Cl (Figura 2B), la tendencia se invierte finalmente, y **b** es ahora preferida sobre **a** por 0,63 eV. Se espera que **a** conduzca a la hidrogenación y posiblemente a la apertura del anillo aromático, mientras que **b** daría lugar a una reactividad centrada en el grupo aldehído (alcohol) de FUR (FAL).

La caracterización físico-química (DRX y RTP-H₂) demostró que para altos contenidos en Cl residual la interacción Cu-Co se ve afectada. Existe un valor óptimo de cloro superficial (Figura 2.A) en el que el modo de adsorción de FAL cambia de plano a inclinado, lo que favorece la transformación de FUR y FAL en 2-MF, pero no es lo suficientemente alto como para afectar negativamente a las interacciones Cu-Co y disminuir la activación del hidrógeno molecular. La cantidad de cloro superficial puede ajustarse variando la concentración de HCl durante la síntesis del catalizador.

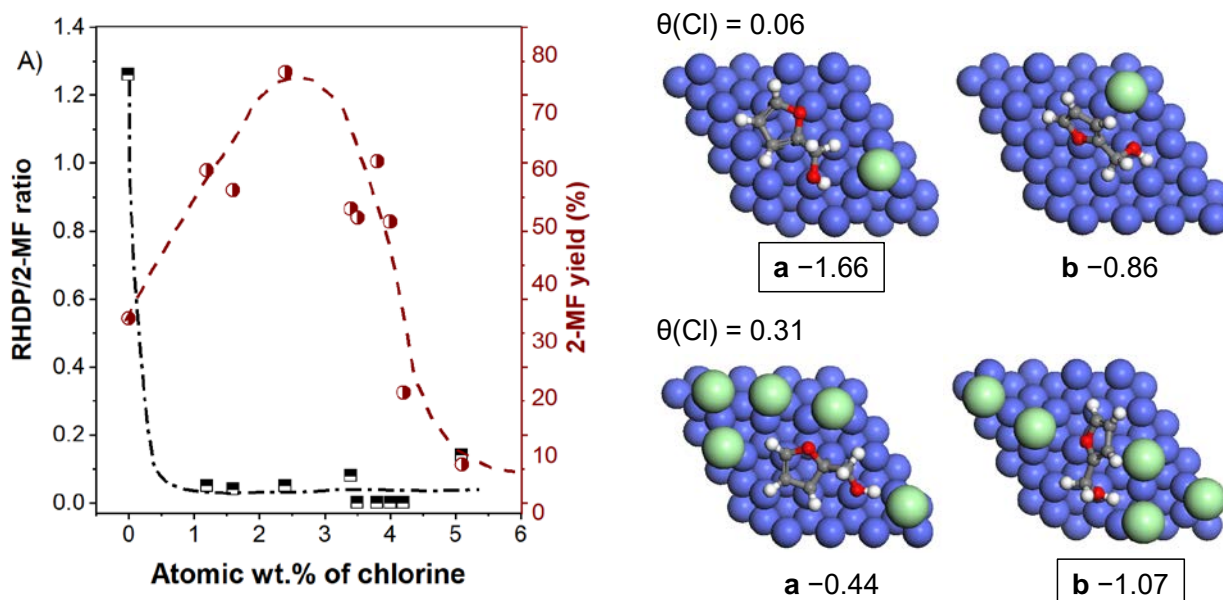


Figura 2. A) Efecto del cloro superficial (% en peso) en el ratio RDHP/2-MF y en el rendimiento a 2-MF para todos los catalizadores bimetalicos probados. B) Estructuras y energías de adsorción (en eV) de FAL sobre Co(111) a diferentes coberturas de Cl. Leyenda de los átomos: Co (azul), Cl (verde), O (rojo), C (gris), H (blanco).

- 1 Y.S. Yun, C.E. Berdugo-Díaz, D.W. Flaherty, *ACS Catal*, **11** 11193–11232 (2021).
- 2 R. Mariscal, P. Maireles-Torres, M. Ojeda, I. Sádaba, M. López Granados, *Energy Environ. Sci*, **9** 1144–1189 (2016).

CO₂-MEDIATED OXIDATIVE DEHYDROGENATION OF ETHANE VIA MAGNETICALLY-INDUCED CHEMOCATALYSIS OVER INDIUM OXIDE-BASED MATERIALS

I. da Costa Barreiro^{1,2}, B. Rivas Murias³, V. Salgueiriño^{1,2}, Begoña Puértolas¹

¹ *CINBIO, Universidade de Vigo, 36310 Vigo, Spain*

² *Departamento de Física Aplicada, Universidade de Vigo, 36310 Vigo, Spain*

³ *CACTI, Universidade de Vigo, 36310 Vigo, Spain*
irene.costa@uvigo.es

The development of heterogeneous catalysts for the oxidative dehydrogenation of light olefins using CO₂ as a soft oxidant (CO₂-ODH) is attracting increased attention from researchers in the last few years. In this framework, catalysts based on metal oxides, bimetallic systems or metal carbides are proven to show promising performances for the conversion of ethane into ethylene. However, the selective activation of C–H and C–O bonds at high temperatures is still challenging (Gambo *et al.*, 2021) and new strategies are needed. Simultaneously, catalytic materials heated *via* magnetic induction were investigated and successfully applied to power the dry reforming reaction of methane (Varsano *et al.*, 2019), positioning this as a promising heating source for other catalytic processes.

In this context, our work focuses on the design of active, selective, and stable catalysts capable of releasing heat *via* magnetic induction for ethane CO₂-ODH following the illustrative scheme shown in **Figure 1a**. For this purpose, first, the effect of different supports under selected reaction conditions was evaluated. Cerium-, silicon-, zirconium-, and indium oxides were synthesized and used as carriers for a nickel-iron bimetallic phase that was selected as it proved efficacy over a cerium oxide support in tandem reactions of CO₂ reduction and ethane dehydrogenation (Yan *et al.*, 2018). As shown in **Figure 1b**, using indium oxide as support, ethylene selectivity exceeds 90% while maintaining the ethane conversion similar to the as-obtained for the other oxides. Based on these results, In₂O₃ was chosen as the primary support to further investigate the influence of different bimetallic magnetic systems under the same reaction conditions. Nickel, cobalt, molybdenum, and iron were selected to synthesize three different catalysts, namely M₁:Fe₃/In₂O₃ with 1:3 molar ratio (M = Co, Ni or Mo) and a total metal loading of 5 wt.%. The experiments showed that the catalysts containing Ni and Co in conjunction with Fe exhibited comparable C₂H₆ conversions, C₂H₄ selectivities, and minor deactivation as displayed in **Figure 1c**. In the case of Mo, the reaction path seems to go towards the formation of undesired products, mainly methane, with a fast deactivation of the catalyst similarly to that observed for bare indium oxide (**Figure 1d**). Finally, considering the magnetic nature of the materials, an induction coil was used to assess the capability of heating by magnetic induction. The results demonstrated that the Co₁Fe₃ sample reached the highest temperature among all the catalysts, around 400°C, while Mo₁Fe₃ did not show any heating. As this temperature is not sufficient to selectively transform ethane into ethylene using CO₂, increasing the total metal loading was approached as a means to intensify the magnetic heating capacities of nickel and cobalt-based catalysts. Consequently, the Co₁Fe₃/In₂O₃ sample with 10 wt.% metal loading reached *ca.* 475°C which is higher than the obtained for the 5Co₁Fe₃/In₂O₃ material and only 100°C lower than the reaction temperature for efficient performance.

These results demonstrate that the designed catalysts, using In₂O₃ as the support material and a Co-Fe bimetallic system, can be used for efficient ethylene production from ethane as they showed an optimal compromise between C₂H₆ conversion and C₂H₄ selectivity, and superior

stability after 12 hours on-stream. Moreover, the slight differences observed between the temperatures attained through heating by magnetic induction and those necessary for the CO₂-ODH reaction open the path to further opportunities in the design of improved materials.

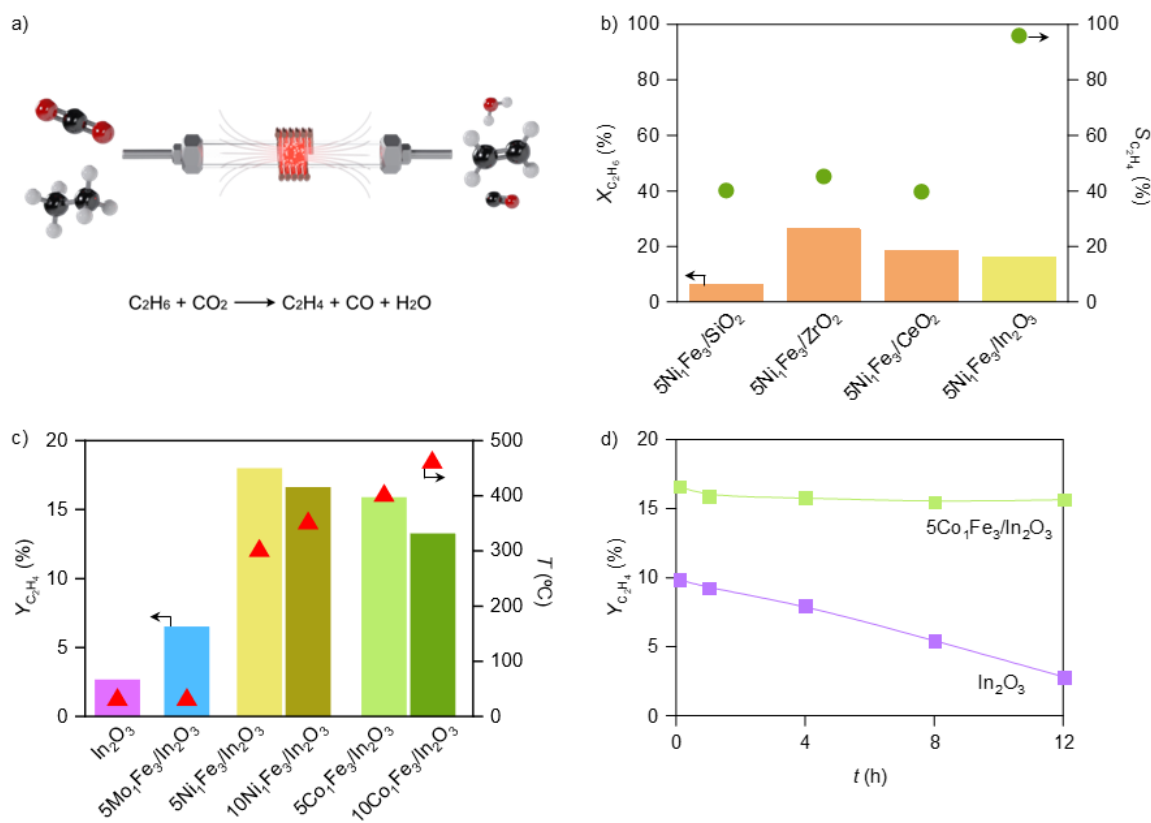


Figure 1. **a)** Magnetically-induced chemocatalysis for CO₂-ODH of ethane to ethylene, **b)** performance of Ni-Fe bimetallic phase over different carriers, **c)** ethylene yield for In₂O₃ and In₂O₃-supported catalysts and temperatures reached under magnetic induction heating, and **d)** ethylene yield during 12 h. on-stream. Experimental conditions: 0.3 g cat., CO₂:C₂H₆:Ar = 1:1:3, total flow 30 mL min⁻¹, T = 600°C, P = 1 atm.

References

- da Costa, I.; *et al.*; (2023, in preparation)
 Gambo, Y.; *et al.*; *Appl. Catal., A.* **2021**, 623, 118273.
 Varsano, F.; *et al.*; *Int. J. Hydrogen Energy.* **2019**, 44, 21037-21044.
 Yan, B.; *et al.*; *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2018**, 115, 8278-8283.

Acknowledgements

The authors acknowledge the financial support from the Spanish Ministerio de Ciencia e Innovación under project PID2020-119242RB-I00 and the European Union H2020-MSCA-RISE-2019 PEPSA-MATE project.

MATERIALES BASADOS EN ÓXIDOS DOBLES LAMINARES DE Mn-Al COMO CATALIZADORES PARA LA ELIMINACIÓN EFICIENTE DE OZONO MEDIANTE SU DESCOMPOSICIÓN CATALÍTICA

I. Vidal-Barreiro¹, J.F. Da Costa-Serra¹, J. Navarro-Laboulais², A. Chica¹

¹ Instituto de Tecnología Química (UPV-CSIC), Universitat Politècnica de València, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Avenida de los naranjos s/n 46022 Valencia (España)

² Dep. Ingeniería Química y Nuclear. Universitat Politècnica de València, Camino de Vera, s/n 46022 Valencia (España)
achica@itq.upv.es

Introducción

A la industrialización y el desarrollo de tecnologías avanzadas se les atribuye el incremento de emisiones de contaminantes ambientales (CEs), responsables de la pérdida de la integridad humana y medioambiental. De las más de 25000 sustancias ya identificadas, el ozono (O₃) se ha llevado la mayor parte de la atención en los últimos años, quizás por ser uno de los contaminantes atmosféricos secundarios de mayor impacto en la troposfera, mientras que en la estratosfera actúa como filtro de rayos UV, protegiendo la vida en la Tierra [1]. Propiedades características como su reactividad y poder oxidante elevados, además de la solubilidad en agua, lo han convertido en una especie química de gran atractivo industrial extendiendo su uso a múltiples áreas de la medicina, industria o tratamiento de aguas y aire, donde al mismo tiempo se ha de garantizar la mínima liberación de ozono residual a la atmósfera [2]. A día de hoy, tras el estudio de distintos procesos de adsorción, absorción y descomposición (fotoquímica, térmica, catalítica), se establece la descomposición catalítica como método de eliminación más efectivo bajo condiciones de trabajo y humedad ambientales, empleando óxido de manganeso (IV) como catalizador heterogéneo eficiente [3].

Un enfoque interesante para la obtención de catalizadores optimizados, teniendo en mente los parámetros que influyen en su actividad, es la descomposición térmica de hidróxidos dobles laminares (HDL) de Mn y Al [4]. Estos materiales, con fórmula general $[M_{1-x}^{+2}M_x^{+3}(\text{OH})_2]^{x+}(\text{A}^{-n})_{x/n} \cdot y\text{H}_2\text{O}$ y estructura laminar bidimensional, se transforman en óxidos mixtos una vez se someten a una etapa de calcinación, generando centros activos homogéneamente dispersos de Mn en un estado de oxidación controlado [5], lo que se puede traducir en un incremento de notable su actividad catalítica en la descomposición de ozono. Por todo lo dicho, en esta comunicación se presenta la preparación y caracterización de catalizadores derivados de hidróxidos dobles laminares de Mn y Al y su estudio en la descomposición catalítica de ozono. A su vez, se discutirá la influencia que el pH tiene en la preparación de materiales de Mn basados en HDL con actividad catalítica mejorada.

Material y métodos.

Se han preparado dos HDL de Mn siguiendo el método de coprecipitación, con Mn(NO₃)₂ y Al(NO₃)₃ como sales metálicas precursoras y un volumen variable de disolución básica (de NaOH y NaNO₃) que ha permitido ajustar el pH a dos valores diferentes (pH 9 y pH 10) con el fin de conocer su influencia en la preparación de materiales activos en la descomposición catalítica de ozono.

Resultados y discusión

Los DRX que se presentan en la **Figura 1**, correspondientes a los materiales tal cual fueron sintetizados y después de su calcinación a 450°C, muestran, independientemente del pH utilizado, una pérdida de la fase laminar tras la calcinación y la aparición de óxidos segregados de aluminio (Al_2O_3) y manganeso (Mn_3O_4). En el caso de las propiedades texturales, en la **Tabla 1** se puede ver que las muestras preparadas a pH 9 presentan un área BET y volumen de microporo significativamente mayores, indicando que el pH tiene un efecto importante en la obtención de materiales derivados de HDL de Mn con propiedades texturales mejoradas.

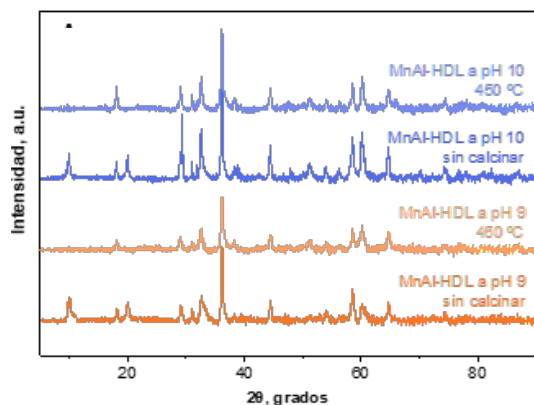


Figura 1. Difractogramas de Rayos X de los catalizadores basados en hidróxidos dobles laminares de Mn y Al sintetizados a pH 9 (naranja) y pH 10 (azul).

En cuanto a la actividad catalítica, en la **Figura 2** se puede ver que el catalizador preparado a pH 9 presenta una actividad mucho mayor, señalando la gran influencia que el pH tiene en la preparación de catalizadores de alta actividad en la descomposición de ozono, y que se podría justificar por la mayor área y volumen de microporo obtenidos a este pH, que permitiría la accesibilidad de un mayor número de centros de Mn activos para la reacción de descomposición de ozono.

Conclusiones

Se han preparado catalizadores basados en HDL de Mn y Al de alta actividad en la reacción de descomposición de ozono. El pH parece tener un efecto significativo en la preparación de catalizadores de mayor área BET y volumen de microporo, lo que podría justificar la alta actividad exhibida por el material preparado a pH 9.

Referencias.

- [1] Singh, P., Yadav, D., Pandian E, S. Elsevier 5 (2021) 79–108.
- [2] Audran, G., Marque, S. R. A., Santelli, M. Tetrahedron 74(43) (2018) 6221–6261.
- [3] Plank, T., Jalakas, A., Aints, M., Paris, P., Valk, F., Viidebaum, M., Jögi, I. J. Phys. D: Appl. Phys. 47(33) (2014) 335205.
- [4] Wang, S., Zhu, Y., Zhang, Y., Wang, B., Yan, H., Liu, W., Lin, Y. *Nanoscale* 12 (24) (2020) 12817–12823.
- [5] Shao, M., Hong, W., Zhu, T., Jiang, X., Sun, Y., Hou, S. RSC Adv. 12 (41) (2022) 26834–26845.

Tabla 1. Contenido en Mn y Al, y propiedades texturales de los catalizadores basados en hidróxidos dobles laminares de Mn y Al sintetizados a pH 9 (naranja) y pH 10 (azul).

Catalizador	Mn (% peso)	Al (% peso)	S _{BET} (m ² /g)	V _{microporo} (m ³ /g)
Mn-Al-HDL a pH 9, 450°C	64,6	9,5	83	0,153
Mn-Al-HDL a pH 10, 450°C	64,5	9,6	34	0,120

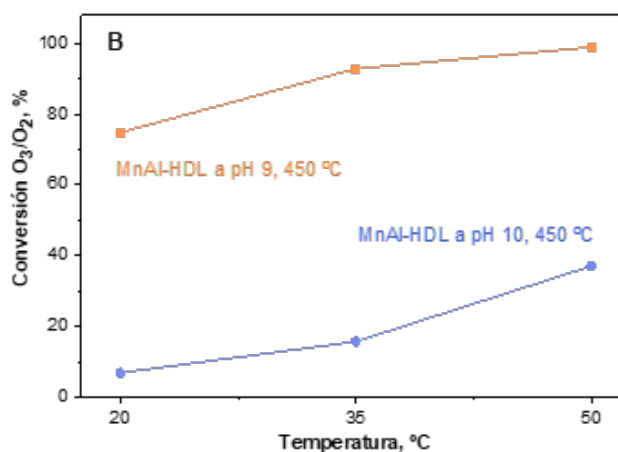


Figura 2. Actividad catalítica en la descomposición de ozono de los catalizadores basados en hidróxidos dobles laminares de Mn y Al sintetizados a pH 9 (naranja) y pH 10 (azul). Condiciones de reacción: presión atmosférica, $[\text{O}_3] = 30 \text{ g/m}^3$, tiempo de contacto $0,1 \text{ h}^{-1}$.

ACTIVIDAD DE MINERALES DE Fe EN OXIDACIÓN HÚMEDA CATALÍTICA CON H₂O₂ INTENSIFICADO POR LEDs UV-A

A.L. Garcia-Costa, A. Llorente, J.A. Zazo, J.A. Casas.

Departamento de Ingeniería Química, Universidad Autónoma de Madrid, Crta. Colmenar Viejo km. 15, 28049 Madrid
 alicial.garcia@uam.es

La utilización de diferentes plaguicidas tanto a nivel agrario como doméstico, unido a la baja eficacia de los procesos biológicos para su eliminación en Estaciones Depuradoras de Aguas Residuales (EDAR), ha causado la introducción de estos compuestos como contaminantes emergentes en aguas continentales. Pese a que estos plaguicidas se encuentren generalmente a nivel de traza, en el rango de los ng/L a µg/L [1], algunos muestran un elevado riesgo medioambiental incluso en estas concentraciones, lo que obliga a implementar tratamientos terciarios en las EDAR, para evitar su introducción en cauces naturales.

Uno de los insecticidas más empleados a nivel mundial es la N-dietil-meta-toluamida (DEET). Este compuesto interfiere con los receptores de los mosquitos, evitando las picaduras. No obstante, este pesticida también tiene un carácter neurotóxico y posee una baja biodegradabilidad, siendo necesario el desarrollo de tratamientos de agua que logren su completa eliminación [2]. En este escenario, los Procesos de Oxidación Avanzada (POA), muestran una alternativa prometedora para la degradación del DEET. Este trabajo se centra en la oxidación húmeda catalítica con peróxido de hidrógeno (CWPO, por sus siglas en inglés) asistida por luz UV-A, empleando minerales de Fe como catalizadores de bajo coste para acelerar el proceso de descomposición del H₂O₂ en radicales HO• y la oxidación del DEET.

Los ensayos se realizaron partiendo de una concentración de DEET de 10 mg/L y la dosis estequiométrica de H₂O₂ para lograr su completa mineralización (H₂O₂: 61,1 mg/L). Se empleó un reactor encamisado con 500 mL de volumen útil con una lámpara de inmersión de LED UV-A (λ: 365 nm) de APRIA Systems. Todos los experimentos se realizaron a 25°C. Inicialmente, se comparó la actividad catalítica fotoasistida de cuatro minerales que contienen hierro en su estructura: magnetita (Fe₃O₄), ilmenita (FeTiO₃), hematita (Fe₂O₃) y goethita (α-FeOOH), empleando 250 mg/L de catalizador y trabajando a pH₀ 5. Los resultados se muestran en la Figura 1, donde se puede observar que la magnetita exhibe una actividad notablemente superior al resto de minerales. La degradación de DEET responde a una cinética de pseudo-primer orden, donde la magnetita muestra una k_{app} : $2,05 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$, más del doble que la de la hematita, con k_{app} : $7,8 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$.

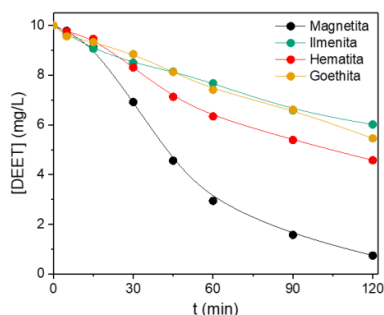


Figura 1. Actividad catalítica de minerales de Fe en UV-A/CWPO de DEET. Condiciones de operación: [DEET]₀: 10 mg/L, [H₂O₂]: 61,1 mg/L, [cat]: 250 mg/L, pH₀: 5, T: 25°C.

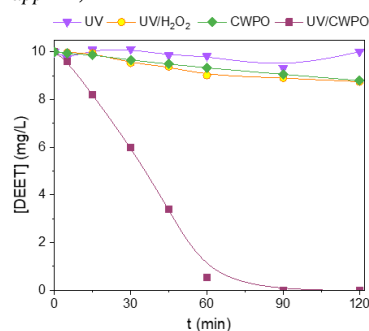


Figura 2. Efecto de la intensificación del proceso. Condiciones de operación: [DEET]₀: 10 mg/L, [H₂O₂]: 61,1 mg/L, [Fe₃O₄]: 500 mg/L, pH₀: 5, T: 25°C.

Una vez seleccionada la magnetita como catalizador, se analizó el efecto de la intensificación del proceso por radiación UV-A. Se realizaron experimentos de fotólisis (UV-A), degradación fotoasistida con peróxido (UV-A/H₂O₂), CWPO y UV-A/CWPO. Los resultados se recogen en la Figura 2. Como se puede observar, la actividad catalítica de la magnetita natural en CWPO es bastante baja, con una degradación de DEET similar al proceso UV-A/H₂O₂, con una eliminación de DEET alrededor del 10%, frente a una eliminación completa en 90 min con el proceso UV-A/CWPO. En base a las constantes aparentes de pseudo-primer orden obtenidas, se ha calculado el factor de sinergia como se muestra en la Ecuación 1, obteniendo un valor de f_{syn} : 8,74. Este factor de sinergia, muy superior a 1, pone de manifiesto la alta capacidad de intensificación del proceso CWPO que presenta la irradiación con LED UV-A.

$$f_{syn} = \frac{k_{app,UV-A/CWPO}}{k_{app,UV-A/H_2O_2} + k_{app,CWPO}} \quad \text{Ec. 1}$$

Tras un estudio paramétrico en degradación de DEET variando la concentración de catalizador, oxidante, pH e irradiancia, se pasó a comprobar la versatilidad del proceso tratando matrices reales: agua de río y efluente secundario de EDAR, a las que se adicionaron 10 mg/L de DEET. Como se puede apreciar en la Figura 3, al aumentar la complejidad de la composición de la matriz acuosa, la degradación de DEET se ralentiza. Este efecto es previsible debido a la interacción del oxidante con la materia orgánica y otros constituyentes inorgánicos, como carbonatos, que actúan como secuestradores de radicales hidroxilo disminuyendo la eficiencia del proceso de oxidación. No obstante, cabe recalcar que en las condiciones de operación utilizadas se obtuvo una eliminación de DEET $\geq 70\%$, demostrando la eficacia del proceso intensificado UV-A/CWPO con magnetita como catalizador para la degradación de microcontaminantes en fase acuosa.

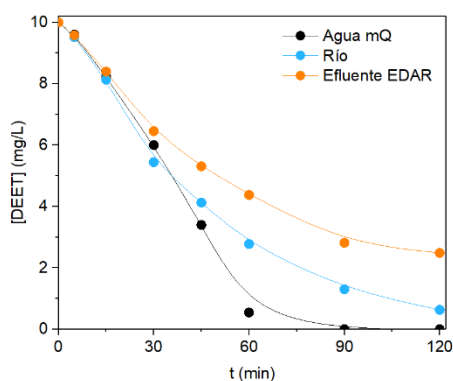


Figura 3. Influencia de la matriz acuosa en UV-A/CWPO de DEET. Condiciones de operación: [DEET]₀: 10 mg/L, [H₂O₂]: 61,1 mg/L, [Fe₃O₄]: 500 mg/L, pH₀: 5, T: 25°C.

Agradecimientos

Los autores agradecen la financiación obtenida del Ministerio de Ciencia e Innovación (MICINN) a través del proyecto PID2019-105079RB-I00 y de la Comunidad de Madrid con el proyecto S2018/EMT-4341. Alicia L. García-Costa agradece la ayuda María Zambrano financiada por el Ministerio de Universidades.

Bibliografía

- [1] A. Gosset, L. Wiest, A. Fildier, C. Libert, B. Giroud, M. Hammada, M. Herve, E. Sibeud, E. Vulliet, P. Polome, Y. Perrodin, Ecotoxicological risk assessment of contaminants of emerging concern identified by "suspect screening" from urban wastewater treatment plant effluents at a territorial scale, *Sci. Total Environ.* 778 (2021).
- [2] D.J. Fairbairn, M.E. Karpuzcu, W.A. Arnold, B.L. Barber, E.F. Kaufenberg, W.C. Koskinen, P.J. Novak, P.J. Rice, D.L. Swackhamer, Sources and transport of contaminants of emerging concern: A two-year study of occurrence and spatiotemporal variation in a mixed land use watershed, *The Science of the total environment* 551-552 (2016) 605-613.

EFFECTO DE NbO_x EN LA PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO DE Pd-TiO₂

U. Caudillo-Flores,¹ S. Fuentes-Moyado,¹ M. Fernández-García², A. Kubacka²

¹ Centro de Nanociencias y Nanotecnología, Universidad Nacional Autónoma de México, Ensenada 22800, México.

² Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC. C/Marie Curie 2, 28049-Madrid, Spain. mfg@icp.csic.es

El hidrógeno es un combustible de futuro cuya producción por métodos verdes surge como una necesidad urgente para alcanzar un desarrollo sostenible, respetuoso con el medio ambiente. La fotocatalisis con uso de luz solar aparece como un método apropiado para ello debido a las condiciones de reacción suaves así como la potencial utilización de la mencionada fuente renovable de energía.

Para la producción fotocatalítica de hidrógeno desde mezclas metanol:agua, en este trabajo se ha modificado el óxido de titanio (fase anatasa) mediante sensitización superficial con NbO_x (Nb) para optimizar la actividad en todo el rango UV-visible. Además de ello, se ha utilizado Pd como co-catalizador^{1,2}. Los sistemas obtenidos (con cantidades crecientes de Nb y manteniendo la misma carga del 1 % de Pd) presentan alta área superficial, si bien la presencia de Nb en superficie influye en dicho parámetro (Tabla 1). Esto ocurre sin alteración significativa del tamaño

Tabla 1. Propiedades Físico-Químicas de los Catalizadores .

Catalizador	Tamaño partícula (nm)	Área BET (m ² /g)	Band Gap (eV)
Pd/Ti	14.0	104.5	2.97
Pd/0.5NbTi	13.8	86.5	3.01
Pd/1NbTi	13.9	80.6	2.99
Pd/1.75NbTi	14.5	70.1	3.01
Pd/2.5NbTi	14.3	65.6	3.02
Pd/5NbTi	14.1	63.7	2.94

primario de partícula de la fase anatasa. Los sistemas catalíticos contienen una fase anatasa pura (única fase detectada mediante XRD) en todos los casos, con modificación de la morfología por efecto del Nb y relacionada con la modificación de la porosidad.

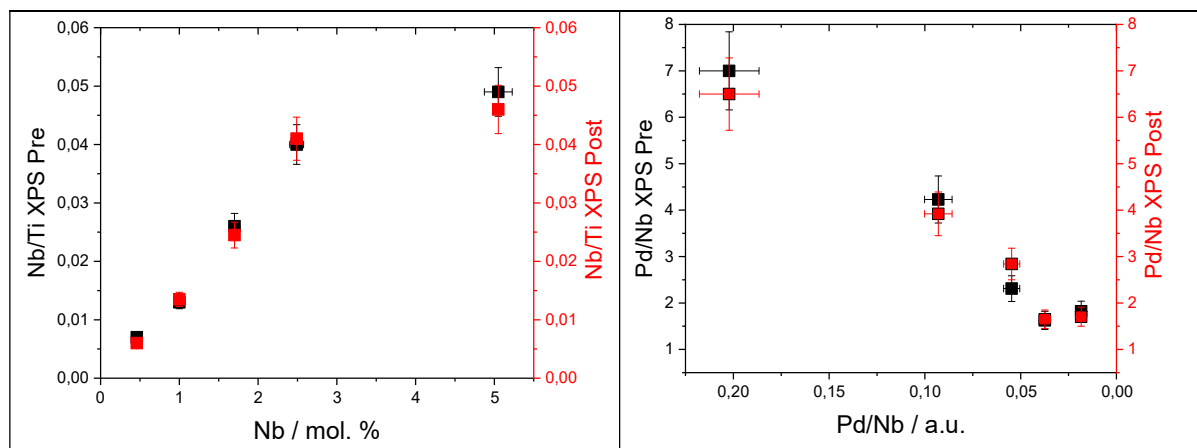
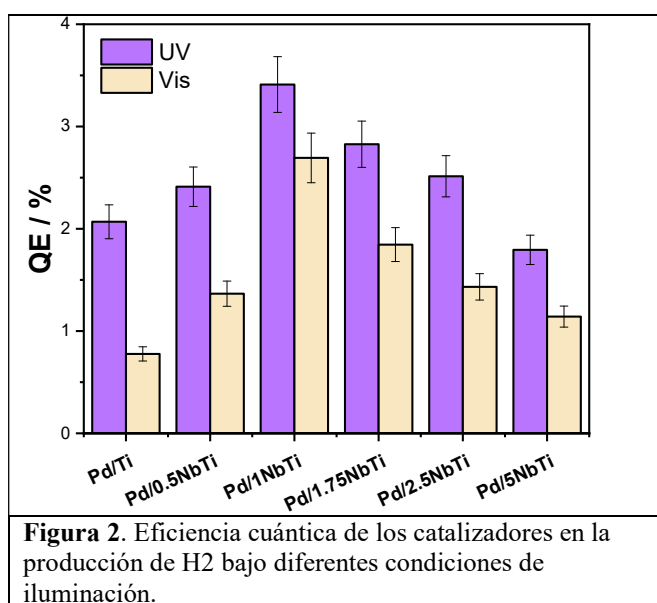


Figura 1. Ratios Pd/Nb y Nb/Ti en muestras pre y post-reacción medidos mediante XPS versus parámetros obtenidos mediante análisis químico.

El estado del componente de Nb así como de Pd se ha estudiado mediante técnicas TEM-EDX y XPS. Los resultados XPS muestran que el estado de oxidación del Nb es Nb(IV) y el Pd aparece en estado metálico en todas las muestras. El tamaño de partícula de Pd así como la dispersión de Nb se analizaron con ambas técnicas. En la Figura 1 se observa, en primer lugar, que el Nb se distribuye homogéneamente sobre la superficie de la anatasa

hasta una cantidad aproximadamente del 3 % molar. El tamaño de partícula de Pd presenta un valor promedio de 4.6 (± 0.2) nm para todas las muestras en su estadio inicial. Por otra parte, la correlación de comportamiento observada entre los dos ratios atómicos medidos por XPS (Figure 1) indica que el Pd, así como el Nb, mantienen una morfología (particularmente su correspondiente tamaño de partícula) similar en todas las muestras con cantidad de Nb por debajo del 3 %.

Como resumen de la caracterización, puede señalarse que la serie consta de sistemas relativamente similares de Pd y Nb sobre la superficie de anatasa, al menos para las muestras por debajo de un 3% molar en Nb. La actividad en la producción de hidrógeno se ha cuantificado usando la eficiencia cuántica. Este parámetro permite eliminar los efectos de absorción de luz del parámetro de actividad.³ Para la muestra más activa, Pd/1NbTi, el efecto de Nb se cuantifica en un aumento de 1.6/3.4 veces respecto a la referencia sin Nb (Figura 2). El sistema presenta una eficiencia cuántica de un 3.4/2.7 % bajo luz UV/visible. El estudio de los catalizadores post-reacción muestra su estabilidad (estructural y estado de oxidación) en el rango mencionado ($\text{Nb} < 3\%$). La actividad se ha interpretado mediante un estudio de la fotoluminiscencia (PL) bajo excitación UV y visible. Bajo ambas condiciones de iluminación, la intensidad de la señal PL presenta una correlación inversa con la actividad. Dado que dicha intensidad es usualmente interpretada como una medida de la recombinación de carga, el estudio demuestra que el contacto Pd-Nb, optimizado para la muestra Pd/1NbTi, controla el manejo de carga y, por ende, la actividad catalítica.



Agradecimientos

Proyectos IA104422 PAPIIT-UNAM, México y PID2019-105490RB-C31 España.

Referencias

- 1 O. Fontelles-Carceller, M. J. Muñoz-Batista, J. C. Conesa, M. Fernández-García and A. Kubacka, *Appl. Catal. B Environ.*, 2017, 216, 133–145.
- 2 U. Caudillo-Flores, M. J. Muñoz-Batista, A. Kubacka and M. Fernández-García, *Mol. Catal.*, 2020, 481, 110240.
- 3 S. E. Braslavsky, A. M. Braun, A. E. Cassano, A. V. Emeline, M. I. Litter, L. Palmisano, V. N. Parmon and N. Serpone, *Pure Appl. Chem.*, 2011, 83, 931–1014.

BIOCARBONES OBTENIDOS A PARTIR DE HUESO DE ACEITUNA COMO SOPORTES EN CATALIZADORES A BASE DE Pt/TiO₂-CARBON: PRODUCCIÓN DE H₂ MEDIANTE FOTO-REFORMADO DE GLICEROL

J.C. Escamilla-Mejía, J. Hidalgo-Carrillo, J. Martín-Gómez, F.J. López-Tenllado, R. Estévez, A. Marinas, F.J. Urbano

*Departamento de Química Orgánica, Instituto Químico para la Energía y el Medioambiente (IQUEMA),
Universidad de Córdoba, E-14071 Córdoba, España
qo2esmej@uco.es*

1. Introducción

La producción de hidrógeno verde mediante fotoreformado de compuestos orgánicos oxigenados como el glicerol, procedentes de biomasa, puede ser una propuesta interesante que ayude a la futura sustitución de las fuentes fósiles para combustibles y energía. El uso de composites TiO₂/carbón mejora la producción de H₂ en relación al TiO₂ puro. Resultados previos mostraron que, en la síntesis de fotocatalizadores TiO₂/carbón mesoporoso, los grupos funcionales oxigenados del carbón mejoran la dispersión de la fase de TiO₂ en los composites, obteniéndose una composición y morfología homogénea del semiconductor (fase anatasa), cuando la síntesis se desarrolla mediante un procedimiento sol-gel asistido por ultrasonidos. Este método de síntesis permitió el aumento del área superficial activa del TiO₂, al tiempo que la estructura del soporte carbonoso se mantuvo inalterable, lo que supuso una mejora sustancial en su capacidad de producción de H₂ respecto al TiO₂ puro [1]. La incorporación de Pt sobre estos composites TiO₂-Carbon mejoró de forma importante la capacidad de producción de H₂. Se comprobó cómo la incorporación del Pt mediante fotodeposición es preferencial sobre la fase anatasa, produciendo un tamaño promedio de partícula de 4,9 nm. La composición, morfología y dispersión óptimas de TiO₂ y Pt, es una importante ventaja en fotocatalisis que se traduce en una mayor capacidad de absorción de la luz y una mayor eficiencia del par e⁻/h⁺ formado, cuya separación de carga se ve favorecida por la presencia del carbón mesoporoso funcionalizado [2]. El presente trabajo tiene por objetivo la obtención de biocarbones a partir de huesos de aceituna, su utilización como soportes en catalizadores del tipo Pt/TiO₂-Carbon y su aplicación en la producción de hidrógeno mediante el foto-reformado de disoluciones acuosas de glicerol.

2. Metodología

Síntesis de carbones. Se obtuvieron dos biocarbones (AC y PyCF) mediante dos métodos de carbonización y activación a partir de huesos de aceituna previamente molturados. También se utilizó un tercer carbón comercial mesoporoso convenientemente funcionalizado (MCF). El sólido AC se obtuvo a partir de hueso de aceituna mediante activación química con H₃PO₄ (70% p/p) y posterior pirólisis a 600 °C por 2 h (13 °C/min) en flujo de N₂ (38 mL/min). El biochar obtenido, una vez frío, se lavó con agua hasta pH 6 en el líquido residual, se secó a 120°C (24h), se molturó en un molino de bolas y almacenó hasta su uso. El carbón denominado PyCF fue preparado a partir de hueso de aceituna en dos etapas: *a*) pirólisis a 900 °C por 1 h (10 °C/min) en flujo de N₂ (50 mL/min) y *b*) funcionalización con una mezcla de HNO₃/H₂SO₄, según el procedimiento descrito previamente [1]. El carbón mesoporoso funcionalizado (MCF) se obtuvo a partir de una mezcla oxidante de ácidos siguiendo el mismo procedimiento de funcionalización empleado para el PyCF. Síntesis de los fotocatalizadores: Pt/TiO₂-Carbón se sintetizó mediante *a*) incorporación de una fase de TiO₂ sobre los biocarbones a partir de la metodología sol-gel asistida por ultrasonidos, utilizando isopropóxido de titanio como precursor, en ausencia de agua [1] y *b*) al composite

TiO₂-Carbon así obtenido se le incorpora Pt (0,5% en peso) mediante el método de fotodeposición, utilizando H₂PtCl₆ como precursor metálico [2]. Los fotocatalizadores obtenidos fueron nombrados Pt/TiO₂-AC, Pt/TiO₂-PyCF y Pt/TiO₂-MCF. Para fines comparativos, se sintetizó Pt/TiO₂ mediante fotodeposición de Pt sobre TiO₂ comercial (Evonik P25). Fotoreformado del glicerol para la producción de H₂: en una reacción típica se introducen 32.5 mg de fotocatalizador y 65 mL de una disolución acuosa de glicerol (10% v/v) en un reactor cilíndrico de 190 cm³ y se mantienen en agitación constante. La irradiación ultravioleta se produjo mediante una lámpara de Hg (125 W) durante 12 horas. Los gases producidos en la reacción se arrastraron con Ar (20 mL/min) hasta un espectrómetro de masas de cuadrupolo Hyden HR20, donde son analizadas en continuo por sus relaciones $m/z = 2$ para H₂ y $m/z = 44$ para el CO₂.

3. Resultados

Los fotocatalizadores compuestos de Pt como co-catalizador, TiO₂ como semiconductor activo y carbono como soporte muestran distintas propiedades fisicoquímicas debidas a la naturaleza del soporte (**Figura 1**). Pt/TiO₂-MCF, de características mesoporosas, exhibe partículas de carbono en el rango nanométrico, con superficie específica relativamente baja (173 m² g⁻¹) y un 29% en peso de TiO₂. Por otro lado, el Pt/TiO₂-AC, estaba compuesto por partículas de carbono derivadas de huesos de aceituna de aproximadamente 10 μm, con características principalmente mesoporosas (18% microporos), una elevada área superficial (616 m² g⁻¹) y alto contenido de TiO₂ (41% en peso). Finalmente, el Pt/TiO₂-PyCF está formado por partículas de carbono de gran tamaño (36 μm), mayoritariamente microporosas, con un área superficial relativamente alta (552 m² g⁻¹) y un bajo contenido de TiO₂ (8% en peso).

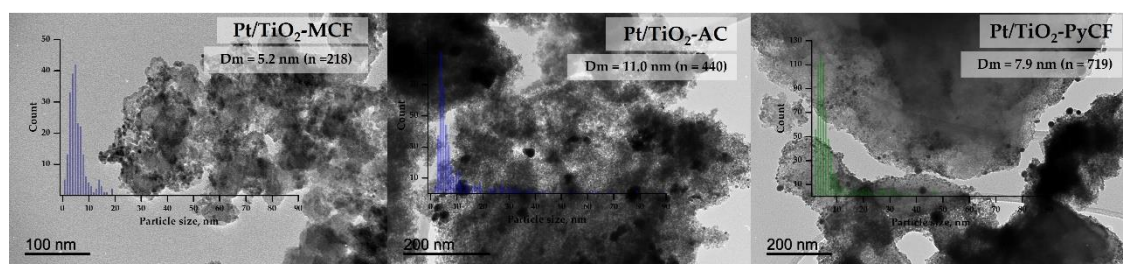


Figura 1. Imágenes TEM e histogramas de distribución de tamaño de partícula de Pt obtenidos para los fotocatalizadores que contienen carbono.

Entre los catalizadores, Pt/TiO₂-MCF presenta la mejor producción acumulada de H₂ (126 mmol H₂/g_{CAT}) debido a su naturaleza mesoporosa con tamaño de partícula de 366 nm; por otra parte, el Pt/TiO₂-AC, que es un sólido mayormente mesoporoso, pero con un tamaño de partícula mayor (10 μm) produjo 89 mmol H₂/g_{CAT}. Finalmente, el fotocatalizador menos activo es Pt/TiO₂-PyCF (26 mmol H₂/g_{CAT}), tratándose de un sólido mayormente microporoso con el mayor tamaño de partícula entre los sintetizados 36 μm. Los resultados apuntan a que una naturaleza mesoporosa del fotocatalizador aumenta la producción de H₂, mientras que, por otro lado, un tamaño de partícula más pequeño también parece ser un factor favorable.

Agradecimientos – Ministerio de Ciencia e Innovación MCIN/AEI/10.13039/501100011033 (PID2019-104953RB-I00), Junta de Andalucía – Proyectos de Excelencia – Ref. P18-RT-4822 y Fondos FEDER.

[1] J.C. Escamilla, J. Hidalgo-Carrillo, J. Martín-Gómez, C. Estévez-Toledano, V. Montes, D. Cosano, F.J. Urbano, A. Marinas. *Materiales* 2020, 13, 3800.

[2] J.C. Escamilla-Mejía, J. Hidalgo-Carrillo, J. Martín-Gómez, F. J. López-Tenllado, C. Estévez-Toledano, A. Marinas. *Catal. Today* 2022, 413-415, 113943.

FOTOCATALIZADORES TiO₂-C-Cu PARA EL FOTOREFORMADO DE CELULOSA: OBTENCIÓN DE HIDRÓGENO Y PRODUCTOS EN DISOLUCIÓN

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

Grupo MCMA, Departamento de Química Inorgánica e Instituto Universitario de Materiales de Alicante (IUMA). Facultad de Ciencias. Universidad de Alicante, Alicante, 03080, España.

sergio.belda@ua.es

Introducción

Como es sabido, la producción de hidrógeno a partir de materias primas y fuentes de energía renovables es un importante objetivo para afrontar el reto de reducir el uso de combustibles fósiles. Los procesos de fotoreformado pueden contribuir a la generación de hidrógeno verde, involucrando el uso de biomasa o derivados de la misma. El dióxido de titanio ha mostrado ser un buen fotocatalizador en múltiples procesos [1–3], entre los que se encuentra la generación de hidrógeno por fotoreformado, empleando distintos agentes de sacrificio. Sin embargo, es necesario mejorar su eficiencia (disminuir la velocidad de recombinación de los pares electrón/hueco, mejorar su actividad en luz visible, etc.) para conseguir que el fotoreformado sea más eficaz. Teniendo en cuenta la experiencia previa en la preparación y uso de catalizadores TiO₂-Cu para esta reacción [4], en este trabajo se estudia la incorporación de carbono al dióxido de titanio y la adición de Cu como co-catalizador.

Experimental

Se ha preparado una serie de fotocatalizadores TiO₂-C mediante síntesis hidrotermal (12 h, 180 °C) utilizando tetraisopropóxido de titanio (TTIP) y añadiendo sacarosa [5] u óxido de grafeno, y también, TiO₂ puro por el mismo método y en las mismas condiciones. Una vez calcinadas (350 °C, 2 h), las muestras, denominadas TiO₂-CS, TiO₂-GO y TiO₂, se impregnaron con una disolución acuosa de Cu(NO₃)₂ para tener 1% en peso de Cu (muestras TiO₂-CS-Cu-i, TiO₂-GO-Cu-i y TiO₂-Cu-i). En este estudio también se ha empleado la titania comercial (Degussa) P25 [4].

Los distintos fotocatalizadores preparados se caracterizaron mediante ICP-OES, XRD, UV-Vis, XPS, TEM y TG. Los ensayos de actividad fotocatalítica se realizaron en un reactor de vidrio Heraeus UV-RS-2 empleando 1 g de celulosa, 20 mg de fotocatalizador y 500 mL de agua destilada, y un flujo continuo de He (60 mL/min). Tras desoxigenar el medio de reacción, se encendió la lámpara (Hg, TQ-150 undoped, 47 W (365 nm)), y se mantuvo encendida durante 5 horas. El gas generado, arrastrado por el flujo de He, se analizó en continuo por espectrometría de masas. Transcurrido el tiempo de reacción se recuperó la disolución, la cual se analizó por cromatografía iónica y mediante la determinación de carbono orgánico total (TOC).

Resultados y discusión

De acuerdo con las medidas de ICP-OES, los catalizadores TiO₂-CS-Cu-i, TiO₂-GO-Cu-i y TiO₂-Cu-i contienen una cantidad de Cu próxima a la nominal (1% en peso). Los datos de DRX muestran que todos fotocatalizadores contienen anatasa como única fase cristalina, y que el grado de cristalinidad es de un 70-75%. En el caso de las muestras que contienen GO se detecta la presencia de grafito. La cantidad de carbono en la muestra TiO₂-CS es del

0.35%. Los valores de E_g obtenidos por UV-Vis son de 3.20 eV y 3.18 eV para las muestras con C y sin C, respectivamente. En ninguno de los fotocatalizadores preparados se detectan especies cristalinas de cobre, sin embargo el estudio por XPS revela claramente la presencia de cobre, presente principalmente como Cu(I) o Cu(0).

En la Tabla 1 se presentan los datos de generación de hidrógeno y de dióxido de carbono. Se observa que la adición de cobre mejora significativamente la actividad fotocatalítica de la titania (tanto pura como dopada con carbono). Los mejores resultados (mayor generación de hidrógeno y mayor relación H_2/CO_2) se obtienen con el fotocatalizador TiO_2 -CS-Cu-i. Con estos fotocatalizadores TiO_2 -C-Cu-i se logra una elevada producción de hidrógeno (1600 - $1900 \mu\text{mol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$), que supera en un factor de 3 la del fotocatalizador de referencia, la titania comercial P25.

Tabla 1. Producción de H_2 y CO_2 en los test fotocatalíticos.

MUESTRA	H_2 ($\mu\text{mol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$)	CO_2 ($\mu\text{mol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$)	H_2/CO_2
P25	594	420	1.41
TiO_2 -SC	450	389	1.16
TiO_2 -GO	628	499	1.26
TiO_2 -Cu-i	1466	977	1.50
TiO_2 -SC-Cu-i	1908	1220	1.56
TiO_2 -GO-Cu-i	1592	1013	1.57

Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo financiero a los proyectos PID2021-123079OB-I00, proyecto financiado por CIN/AEI/10.13039/501100011033 y por FEDER A way of making Europe (Unión Europea), CIPROM/2021/070 y AGPIDI/2022/03/005 (Generalitat Valenciana), y VIGROB-136 (Universidad de Alicante).

Referencias

- [1] R. Verma, J. Gangwar, A.K. Srivastava, Multiphase TiO_2 nanostructures: a review of efficient synthesis, growth mechanism, probing capabilities, and applications in bio-safety and health, *RSC Adv.* 7 (2017) 44199–44224. <https://doi.org/10.1039/c7ra06925a>.
- [2] A. Amorós-Pérez, L. Cano-Casanova, M.Á. Lillo-Ródenas, M.C. Román-Martínez, Cu/ TiO_2 photocatalysts for the conversion of acetic acid into biogas and hydrogen, *Catal. Today.* 287 (2017) 78–84. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.09.009>.
- [3] L. Cano-Casanova, A. Amorós-Pérez, M.Á. Lillo-Ródenas, M. del C. Román-Martínez, Effect of the preparation method (sol-gel or hydrothermal) and conditions on the TiO_2 properties and activity for propene oxidation, *Materials (Basel).* 11 (2018) 1–18. <https://doi.org/10.3390/ma11112227>.
- [4] S. Belda-Marco, M.A. Lillo-Ródenas, M.C. Román-Martínez, H_2 production by cellulose photoreforming with TiO_2 -Cu photocatalysts bearing different Cu species, *Catal. Today.* 415 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2022.11.006>.
- [5] L. Cano-Casanova, A. Amorós-Pérez, M. Ouzzine, M.C. Román-Martínez, M.A. Lillo-Ródenas, Enhancement of the TiO_2 photoactivity for propene oxidation by carbon incorporation using saccharose in hydrothermal synthesis, *J. Environ. Chem. Eng.* 9 (2021) 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104941>.

MICROESFERAS Y NANOTUBOS DE CARBONO RECUBIERTOS CON HIDRÓXIDOS DOBLES LAMINARES DE Co-Al PARA PRODUCCIÓN FOTOCATALÍTICA DE H₂

D.G. Gil-Gavilán¹, D. Cosano¹, J. Amaro-Gahete¹, M. Castillo-Rodríguez², G. de Miguel³, D. Esquivel¹, C. Jiménez-Sanchidrián¹, J.R. Ruiz¹, F.J. Romero-Salguero¹

¹*Departamento de Química Orgánica, Instituto Químico para la Energía y el Medioambiente (IQUEMA), Facultad de Ciencias, Universidad de Córdoba, Campus de Rabanales, Edificio Marie Curie, E-14071 Córdoba, Spain*

²*Departamento de Física Aplicada, Radiología y Medicina Física, Universidad de Córdoba, Campus de Rabanales, 14071 Córdoba, Spain*

³*Departamento de Química Física y Termodinámica Aplicada, Instituto Químico para la Energía y el Medioambiente (IQUEMA), Facultad de Ciencias, Universidad de Córdoba, Campus de Rabanales, Edificio Marie Curie, E-14071 Córdoba, Spain*
q52gigad@uco.es

Debido al alto consumo de energía de origen fósil que provocará el agotamiento de las energías no renovables, se están llevando a cabo numerosos estudios para desarrollar nuevos materiales que puedan emplearse de manera eficiente en sistemas fotocatalíticos para producción de hidrógeno, el cual podría usarse como vector energético. Los hidróxidos dobles laminares (LDHs) son candidatos prometedores por presentar flexibilidad respecto a su composición y obtenerse mediante distintos métodos de síntesis que dan lugar a materiales con diferentes características. Además, podrían obtenerse catalizadores con propiedades mejoradas (por ejemplo, área superficial y conductividad electrónica) sintetizando composites de LDHs con otros materiales.

Así, en este trabajo se han sintetizado LDHs de Co-Al (relación Co/Al=3) mediante el método de coprecipitación, y se han combinado con microesferas y nanotubos de carbono (CS y CNT), obteniéndose composites denominados LDH-CS y LDH-CNT, respectivamente. Todos los materiales sintetizados han sido caracterizados mediante diversas técnicas y ensayados como catalizadores en sistemas de producción fotocatalítica de H₂ bajo irradiación con luz visible.

La estructura de hidróxido doble laminar de los sólidos sintetizados se puso de manifiesto por difracción de rayos X (XRD) (Figura 1). Se observaron las reflexiones a 11.5°, 22.8° y 34.4°, atribuidas a los planos de difracción (003), (006) y (009), respectivamente, característicos de este tipo de materiales.

Por adsorción-desorción de nitrógeno se determinaron las propiedades texturales de los materiales sintetizados (Tabla 1). Se observó un aumento de superficie en los composites respecto a LDH, siendo mayor para LDH-CS. Sin embargo, el volumen de poro aumentó solo en el composite basado en CS.

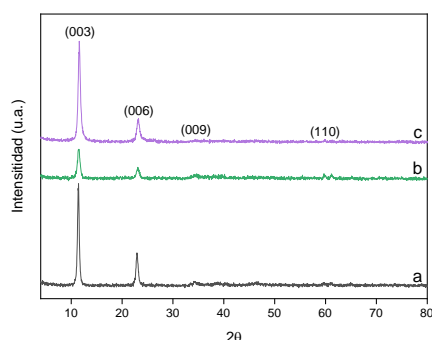


Figura 1. XRD de los materiales sintetizados:
a) LDH, b) LDH-CS y c) LDH-CNT

Tabla 1. Propiedades texturales de los materiales sintetizados

Material	Área (m ² /g)	Volumen de poro (cm ³ /g)
LDH	34	0.204
LDH-CS	59	0.316
LDH-CNT	43	0.194

La caracterización morfológica de los materiales sintetizados se llevó a cabo mediante microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) (Figura 2). En LDH se observó la presencia de partículas con forma de plaquetas de 100-200 nm mientras que en los composites, las partículas de LDH recubrían las microsferas y nanotubos de carbono. Se apreció una disminución del tamaño de partícula en las plaquetas de LDH que forman los composites.

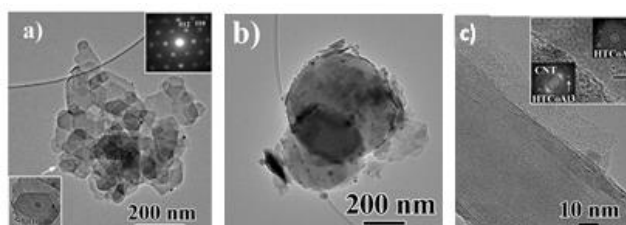


Figura 2. Imágenes HRTEM de a) LDH, b) LDH-CS y c) LDH-CNT

Los materiales obtenidos se utilizaron como catalizadores en sistemas fotocatalíticos para producción de H₂ bajo irradiación con luz visible en presencia de trietanolamina como agente de sacrificio y Ru(bpy)₃²⁺ como fotosensibilizador. Se obtuvo una excelente actividad fotocatalítica en el composite LDH-CS (6643 μmol/g) mientras que LDH-CNT (4618 μmol/g) presentó una actividad similar a LDH (4981 μmol/g) tras ser irradiados 24 h (Figura 3). La mayor actividad catalítica de LDH-CS respecto a LDH podría deberse al aumento en los valores de las propiedades texturales y a la disminución en el tamaño de partícula.

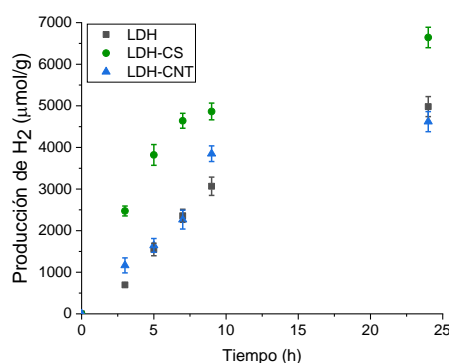


Figura 3. Producción de H₂ para los sistemas catalíticos propuestos

Agradecimientos

Los autores agradecen las ayudas recibidas por parte del Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades (Proyectos RTI2018-101611-B-100 y PDC2022-133973-I00), Consejería de Universidad, Investigación e Innovación de la Junta de Andalucía (Proyecto ProyExcel_00492 y grupo FQM-346), Universidad de Córdoba (PPIT-2022E-025786) y fondos Feder. También se agradece al Instituto Químico para la Energía y el Medioambiente (IQUEMA) y al SCAI por las medidas realizadas.

VALORIZACIÓN DE RESIDUOS DE LA INDUSTRIA MINERA COMO CATALIZADORES EN REACCIONES DE PRODUCCIÓN Y USO DE H₂

J. López de los Ríos¹, D. Torres¹, A. Ayala-Cortés¹, I. Suelves¹, J. L. Pinilla¹

¹Instituto de Carboquímica-CSIC, C/Miguel Luesma Castán, n° 4, 50018, Zaragoza

jpginilla@icb.csic.es

Introducción

La industria minera genera grandes cantidades de residuos que provocan problemas medioambientales en la misma zona de producción. Dichos residuos no tienen una aplicación directa y son retirados del proceso industrial. No obstante, algunos de los residuos pueden ser empleados en otros procesos consiguiendo generar una cantidad menor de merma, y por tanto añadir un valor agregado hacia otras industrias. En este trabajo, se ha explorado la valorización de residuos metálicos provenientes de una explotación minera situada en Tierga (Zaragoza) como catalizadores en dos procesos de interés industrial de producción o uso de H₂. Por un lado, se ha estudiado la descomposición catalítica de metano (DCM) con el mineral de Tierga, dando lugar a la producción de H₂ turquesa (sin emisiones de CO₂) y nanomateriales de carbono (NMC). Por otro lado, el material NMC resultante de este proceso se ha evaluado como precursor de soportes de catalizadores de Pd para la reacción de hidrogenación de tolueno. Esta reacción se usa en la industria petroquímica además de servir como reacción modelo de catalizadores de hidrogenación.

Experimental

El mineral de Tierga está compuesto mayoritariamente por óxidos de hierro (75,4 % p/p de α -Fe₂O₃) y otros óxidos metálicos como SiO₂ o Al₂O₃. Los experimentos de DCM se realizaron en un reactor de lecho fijo de cuarzo de 18 mm de diámetro, donde se estudió el efecto de la temperatura y de la velocidad espacial en el rendimiento a H₂ y en las características de los NMC. Posteriormente, se escaló el proceso en un reactor rotatorio de 55 mm de diámetro usando las condiciones previamente optimizadas.

Los NMC generados en el reactor rotatorio se sometieron a distintos tratamientos ácidos: (i) HNO₃ 14,5M a T_{eb} durante 1 h (NMC-N); (ii) impregnación con H₃PO₄ 1M y posterior tratamiento térmico a 800 °C (NMC-P); y (iii) tratamiento secuencial con HNO₃ y H₃PO₄ (NMC-N-P). Posteriormente, se depositó Pd (1% p/p) mediante impregnación por humedad incipiente usando una disolución acuosa de PdCl₂.

Los experimentos de hidrogenación de tolueno se llevaron a cabo en un reactor autoclave (Berghof Products, BR-40 series, 45 mL). Las condiciones de reacción usadas fueron 150 °C, 35 bares de H₂ (medidos a temperatura ambiente) y 90 minutos de tiempo de reacción.

Resultados

El mineral de Tierga se redujo *in situ* con una corriente de CH₄ promoviendo la transformación de los óxidos de hierro en α -Fe, la fase activa en la DCM. En la Figura 1 se observa que el incremento de la velocidad espacial provoca una disminución en la concentración de H₂ en los gases de salida (y por tanto en la conversión de CH₄), aunque el rendimiento a carbono aumenta. Por otra parte, tanto la concentración de H₂ como el rendimiento a carbono aumenta con la temperatura de reacción. El material resultante está formado por una mezcla de carbono grafitico que recubre las partículas de Fe, nanotubos de

carbono y nanoláminas de grafeno. La formación de estas estructuras 2D está asociadas al tamaño de dominio cristalino de Fe en el mineral de Tierga (>50 nm, determinado por XRD).

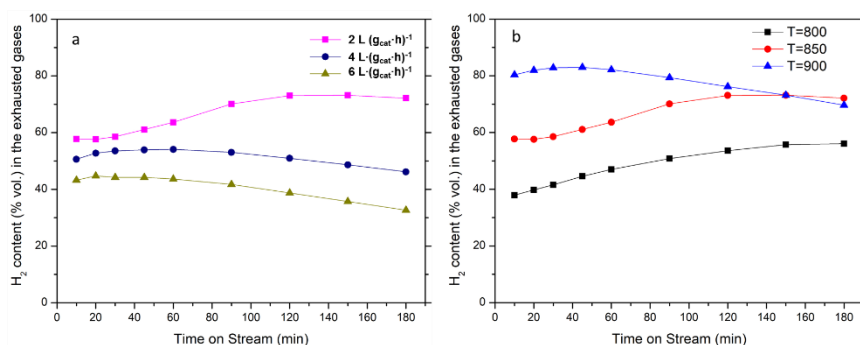


Figura 1. a) Influencia de la velocidad espacial (850°C); b) Influencia de la temperatura (VS: 2 L·(g_{cat}·h)⁻¹).

Uno de los aspectos que determinan la viabilidad económica del proceso DCM es la aplicación de los materiales de carbono resultantes. Por ello, se ha evaluado el uso de los NMC, obtenidos en las mejores condiciones (900 °C, 2 L·(g_{cat}·h)⁻¹ en un reactor de lecho rotatorio, como soporte de catalizadores de Pd. Los resultados muestran que la oxidación secuencial del NMC con HNO₃ y H₃PO₄ resulta en una mejor dispersión de la fase de Pd, tal y como revela el estudio mediante TEM (Figura 2a). Al comparar los resultados obtenidos con los soportes tratados con ambos métodos por separado (Figura 2b), se puede observar que el catalizador Pd/NMC-N-P presenta una significativa mayor actividad catalítica en la hidrogenación de tolueno a metilciclohexano. La reducción del contenido de Fe en los NMC tras el tratamiento con HNO₃ (del 20 al 4% p/p), evita la formación de la fase Fe(PO₃)₂ y favorece la formación grupos fosfato en la superficie de los NMC. La presencia de dichos grupos estabiliza de manera más efectiva la fase Pd en forma de nanopartículas pequeñas de 2-4 nm, en comparación con los grupos oxigenados generados después del tratamiento con HNO₃. Esto a su vez, aumenta la superficie activa de metal expuesto para la reacción.

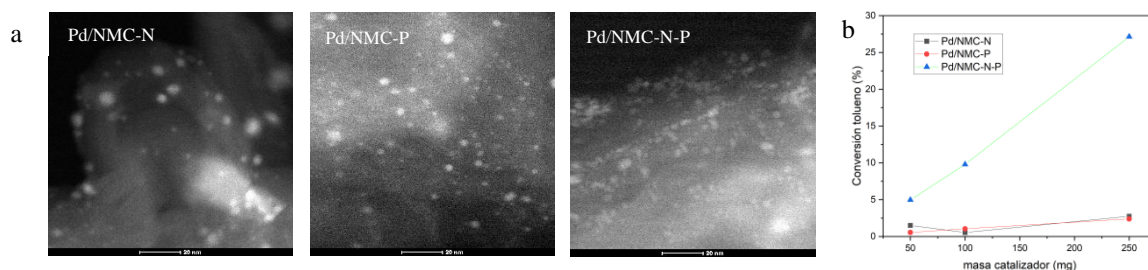


Figura 2. a) TEM de los catalizadores preparados; b) influencia de la masa de catalizador en la conversión de tolueno (150°C, 35 bar H₂, 150 min).

Conclusiones

Se ha demostrado la viabilidad del uso de un residuo de la industria minera como catalizador en la DCM, estableciendo las condiciones que permiten optimizar el rendimiento a H₂ y NMC. Los NMC se utilizaron posteriormente como precursores de soportes de catalizadores de Pd, demostrando que la estrategia de tratamiento secuencial con HNO₃ y H₃PO₄ resulta en una mejor dispersión de la fase Pd, y por tanto en una mayor actividad de hidrogenación.

Agradecimientos

Proyecto SUSJETFUEL (TED2021-131416B-I00) financiado por MCIN/AEI/10.13039/501100011033 y por la Unión Europea NextGenerationEU/ PRTR y por el MCIN con fondos NextGenerationEU de la Unión Europea (PRTR-C17-I1) dentro del programa Energía e Hidrógeno Verde-CSIC, como parte de la Plataforma Temática Interdisciplinar del CSIC (PTI+) Transición Energética Sostenible+ (PTI-TRANSENER+). D.T. agradece al MICIN la concesión de la ayuda Juan de la Cierva Incorporación (JdC-I) (IJC2020-045553-I). Los autores también agradecen a PROMINDSA por proporcionar el mineral de hierro utilizado en este trabajo.

EFFECTO DE LA PRESENCIA DE DISOLVENTES EN EL COMPORTAMIENTO DEL PAR DECALINA-NAFTALENO EN ALMACENAMIENTO QUÍMICO DE HIDRÓGENO

P. Rapado-Gallego, E. Díaz, S. Ordóñez

*Grupo de Catálisis, Reactores y Control (CRC), Departamento de Ingeniería Química y Tecnología del Medio Ambiente, Universidad de Oviedo, Julián Clavería s/n, 33006 Oviedo, España.
sordonez@uniovi.es*

Introducción

Los líquidos orgánicos portadores de hidrógeno (LOHCs) han atraído mucha atención como alternativas para el almacenamiento del hidrógeno, ya que poseen propiedades físicas similares a los actuales combustibles derivados del petróleo [1]. Sin embargo, hay algunas moléculas que, pese a tener buenas características, no son líquidos a temperatura ambiente, lo que supone un reto de para esta aplicación. El par de moléculas decalina-naftaleno es representativo de esta situación, debido a que el naftaleno es un sólido a temperatura ambiente. Sin embargo, su alta capacidad de almacenamiento de hidrógeno (7.33 %), así como el hecho de que sus tecnologías de fabricación estén bien establecidas, le hace interesante como potencial LOHC. En esta comunicación se explora la posibilidad de utilizar el par naftaleno/decalina como LOHC previa adición de disolventes más ligeros para asegurar que el LOHC se encuentra siempre en estado líquido. Para ello, se ha realizado un estudio cinético tanto de las reacciones de hidrogenación como de las de deshidrogenación, empleado distintos tipos de catalizadores de metal precioso soportado.

Metodología

Las reacciones de deshidrogenación se han llevado a cabo en un reactor de vidrio agitado magnéticamente y calentado a 200 °C. El reactor está conectado a un condensador usando agua como líquido refrigerante. El volumen de reactivo ha sido de 20 mL y los catalizadores empleados fueron Pt/C (5%), suministrado por Dudocu y Pt/Al₂O₃ (5%), Pt/Al₂O₃ (0.5%), Pd/Al₂O₃ (0.5%), Ru/Al₂O₃ (0.5%) y Rh/Al₂O₃ (0.5%) suministrados por Engelhard. Las masas de catalizador han sido de 0.5-1.5 g. Con el fin de estudiar el efecto de los distintos disolventes tanto hidrogenados como no hidrogenados, se ha probado el efecto de benceno/ciclohexano y tolueno/metilciclohexano en concentraciones de entre un 10 y un 60 %.

Las reacciones de hidrogenación se han llevado a cabo en un reactor de tipo autoclave (50 mL) agitado de manera mecánica y calentado mediante resistencias. Antes de comenzar la reacción, se ha evacuado el aire del interior del reactor usando N₂. Las condiciones de operación son 200 °C de temperatura y 50 bar de presión. Los catalizadores han sido reducidos en todos los casos en una mezcla de gases de 10% H₂ en Ar, calentando con una rampa de 5 °C/min hasta 300 °C (250°C en caso de los catalizadores basados en Pd) y manteniendo la temperatura durante 4 horas. Tanto al inicio, como durante el transcurso de las reacciones, se toman muestras líquidas y se diluyen en n-hexano. El análisis de los productos de reacción se llevó 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.

Resultados y discusión

En la deshidrogenación de la decalina pura el rendimiento de los catalizadores sigue el orden: Pt/C 5% > Pt/Al₂O₃ 5% > Pt/Al₂O₃ 0.5% > Pt/C 0.5% > Rh/Al₂O₃ 0.5% > Ru/Al₂O₃ 0.5%. La selectividad a la tetralina tiende a ser del 80% y al naftaleno del 20%, mientras que las conversiones después del 10 h de reacción están entre el 20 y el 40 % en las condiciones

estudiadas. Los resultados obtenidos se han ajustado a una cinética de Langmuir-Hinselwood, resultado mucho más fuerte el efecto inhibitor del naftaleno. Dado que el naftaleno es sólido a temperatura ambiente, se ensayaron como disolventes los pares, benceno-ciclohexano y tolueno-metilciclohexano, eligiendo este último debido a su menor toxicidad y su menor puntos de ebullición. La reacción decalina+metilciclohexano (90/10 vol) fue llevada a cabo de forma análoga a la de la decalina pura. Se planteó una modificación del modelo cinético para considerar el efecto inhibitorio del disolvente, que resultó mucho más marcado con las formas aromáticas del disolvente. Así, la reacción de deshidrogenación en presencia de metilciclohexano presenta una selectividad a tetralina del 80%, y a naftaleno del 20% al naftaleno, siendo la conversión del 6.4 % a las 4 h, lo que supone una disminución respecto a la decalina pura inferior al 8 %, mientras esta disminución es más del del doble cuando la reacción se realiza en presencia de tolueno. A modo de ejemplo, la Figura 1 muestra los resultados obtenidos y la bondad de los ajustes obtenidos con los modelos cinéticos propuestos con el catalizador de Pt/C comparando la operación en ausencia de disolvente con la observada en presencia de un 10 % de metilciclohexano. Por otra parte, la velocidad de deshidrogenación del metilciclohexano en estas condiciones ha resultado un orden de magnitud más baja que la de la decalina.

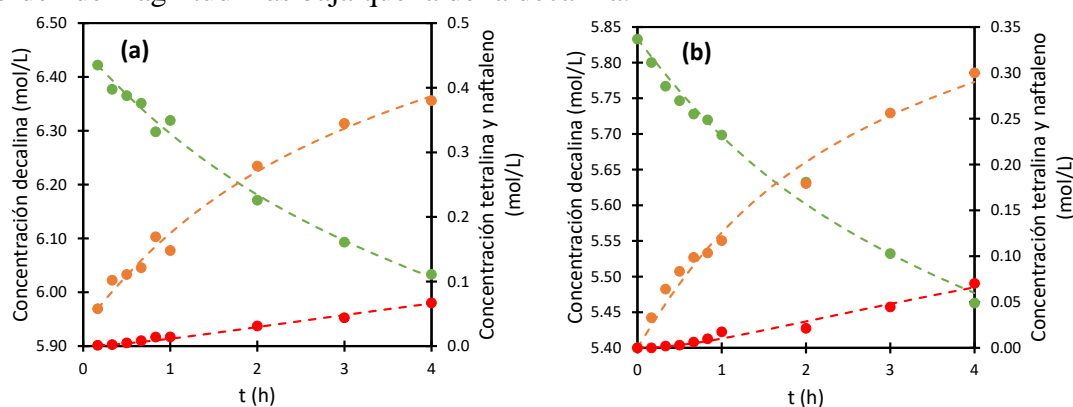


Figura 1. Valores experimentales y modelos cinéticos para la reacción de decalina pura (a) y decalina con metilciclohexano (b) usando 1.5 g Pt/C (5%). Naftaleno (rojo), Tetralina (naranja), Decalina (verde).

En cuanto a las reacciones de hidrogenación, se han barrido distintos intervalos de concentraciones desde el 5 % de naftaleno hasta su máxima solubilidad, observando efectos de inhibición por parte del disolvente prácticamente despreciables con los catalizadores considerados. Esto es así a pesar de que, en el caso de los disolventes aromáticos, éstos son hidrogenados con unas velocidades de reacción comparables a las observadas para el naftaleno. De acuerdo con estas observaciones, los modelos cinéticos que ofrecen los mejores ajustes, tanto para la hidrogenación del naftaleno como para la de los disolventes aromáticos, son modelos de pseudo-primer orden.

Los resultados obtenidos demuestran que es posible utilizar el par naftaleno/decalina como LOHC en ciclos de hidrogenación/deshidrogenación en presencia de disolventes. Específicamente, compuestos cicloparafínicos como el ciclohexano o el metilciclohexano pueden participar en el ciclo sin prácticamente reaccionar, mientras que los compuestos aromáticos van a ser también hidrogenados en la etapa de hidrogenación.

Agradecimientos

Ayuda PID2020-112587RB-I00 financiado/a por MCIN/AEI/ 10.13039/501100011033 y por “FEDER Una manera de hacer Europa”, Unión Europea”. Pablo Rapado agradece al Ministerio de Educación español la beca de doctorado que apoya su investigación (PRE2021-097871).

Bibliografía

[1] Díaz, E. et al. *Journal of Energy Storage* 2023, 59, 106511

SELECTIVE OXIDATION OF METHANE INTO METHANOL WITH O₂ USING Cu_n NANOCLUSTERS WITH CHA MODELS: A COMPUTATIONAL STUDY

M. Gallego¹, M. Boronat¹, A. Corma¹

¹*Instituto de Tecnología Química, Universitat Politècnica de València – Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Av. Naranjos s/n, 46022, València, Spain*
magalro1@itq.upv.es

Sub-nanometer metal clusters composed by just a few atoms exhibit electronic, optical, and catalytic properties different from those of larger nanoparticles and bulk metals, which are associated to the accessibility of their low coordinated atoms and to a molecular-like electronic structure with discrete energy levels and localized orbitals. The catalytic properties of metal clusters depend strongly on their size and shape and can be altered by interactions with protecting ligands or when they are stabilized on inorganic supports. Understanding the nature and extent of these modifications is key to potentially achieve a fine tuning of their catalytic performance [1-3].

Former theoretical work [4] in our group demonstrated that isolated copper nanoclusters possess the ability to activate methane through an homolytic path involving relatively low activation energy barriers for all the individual elementary steps on Cu₅ and Cu₇ nanoclusters. Nevertheless, the formation of a highly stable CH₃ group coordinated to Cu_n in a bidentate mode represents a great limitation, since it leads to really high activation barriers for the methanol formation step. Furthermore, our investigation on the reactivity towards O₂ dissociation of Cu₅ and Cu₇ clusters confined within the cavities of the CHA zeolite and the successive dissociation of multiple O₂ molecules [5] shed light on the great resistance against deep oxidation and opened the possibility of encountering multiple spin surface pathways that can potentially diminish the activation barriers of the target reaction.

In order to verify whether the general trends previously reported are followed in the methane-to-methanol process (MTM) catalyzed by copper clusters confined within a CHA zeolite, two different clusters were considered, Cu₅-2D, and Cu₇, stabilized within the cages of CHA models containing two framework Al atoms. The adsorption and activation of methane, the formation of desired methanol and undesired byproduct species, and the desorption of methanol were investigated using dispersion-corrected DFT calculations.

The results confirm energy barriers similar to those reported in the literature with no water molecules assisting the process.

Acknowledgements

This work was supported by National Grants SEV-2016-0683, MAT2017-82288-C2-1-P (AEI/FEDER, UE) and MCIN PID2020-112590GB-C21. The computations were performed on the Tirant III cluster of the Servei d'Informàtica of the University of Valencia. M. G. thanks the Spanish MCIN for his fellowship PRE2018-083547.

References

- [1] E. Fernández, M. Boronat, J. Phys.: Condens. Matter 31, 013002 (2019).
- [2] Ch. Dong, Y. Li, D. Cheng, M. Zhang, J. Liu, Y. G. Wang, D. Xiao, D. Ma, ACS Catal. 10, 11011 (2020)
- [3] H. Rong, S. Ji, J. Zhang, D. Wang, Y. Li, Y. Nature Commun. 11, 5884 (2021)
- [4] M. Gallego, A. Corma, M. Boronat, J. Phys. Chem. A, 126, 30, 4941–4951 (2022)
- [5] M. Gallego, A. Corma, M. Boronat, Phys. Chem. Chem. Phys., 24, 30044-30050 (2022)

VALORIZACIÓN NO CONVENCIONAL DE CO₂ A METANOL

D. Jiménez-Gómez¹, F. Fresno¹, J.M. Coronado¹, A. Serrano-Lotina¹, A. Iglesias-

Juez¹

*¹Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (CSIC), C/ Marie Curie 2 28049 Madrid
daniel.jimenez@csic.es*

1. Introducción

La valorización de CO₂ a productos de interés en el sector energético, como puede ser el metanol, se plantea como una solución prometedora para abordar la creciente demanda de energía y reducir las emisiones de CO₂.

El CO₂ tiene una alta estabilidad térmica y su activación requiere un gran aporte de energía para promocionar su reactividad. En este trabajo proponemos la combinación sinérgica de procesos termoquímicos y fotoquímicos para mejorar tanto la eficiencia energética como el rendimiento en condiciones más suaves de operación y dirigir la selectividad a los productos de interés.

Para ello se han seleccionado una serie de catalizadores de Cu-ZnO-Al₂O₃ ya que estos sistemas logran altos niveles de conversión y selectividad a metanol mediante activación térmica, pero requieren altas T y P (95.3% conversión con 98.2% de selectividad a metanol a 360 bar y 260 °C [1]). Puesto que además las fases de cobre y zinc presentan actividad óptica al generar pares e-/h+ participando en procesos de transferencia de carga, se presentan también como candidatos prometedores para la combinación dual de la activación térmica y fotónica con el objetivo de mejorar tanto la eficiencia energética como el rendimiento en condiciones suaves.

2. Experimental

Inicialmente se preparó el ZnO mediante el método de microemulsiones, incorporando Al₂O₃ (Aldrich) en la microemulsión final. El sólido resultante fue secado y calcinado a 400 °C. Este material fue utilizado como soporte para la preparación de los catalizadores finales con distinta carga de CuO mediante impregnación con una sal de cobre. Los sistemas finales fueron calcinados a 400 °C.

Se analizaron las propiedades electrónicas y estructurales por diversas técnicas de caracterización: isotermas de adsorción/desorción de N₂ a 77 K, análisis químico elemental IPC-OES, absorción UV-visible, difracción de rayos X (XRD), espectroscopia fotoeléctrica de rayos X (XPS), absorción de rayos X (XAS) y reducción a temperatura programada (H₂-TPR).

Los ensayos de actividad catalítica se realizaron en un reactor tubular de vidrio a presión atmosférica. El catalizador (90 mg) se deposita en la superficie, permitiendo simultáneamente el calentamiento de manera interna mediante un cartucho calefactor y la iluminación externa mediante lámparas fluorescentes (luz UV o visible). La mezcla de gases, H₂ + CO₂, en relación 3:1, se alimenta con un flujo total de gas de 40 ml/min. La composición del gas a la salida se monitoriza mediante cromatografía de gases.

Se analizó la actividad a distintas temperaturas en el rango de 200 °C a 400 °C aplicando ciclos de iluminación y oscuridad. Además se analizó la influencia de la pre-reducción de los catalizadores mediante una corriente de H₂ (10%)/N₂ durante 1 h a 350 °C.

3. Resultados

Los ensayos de actividad con los catalizadores muestran que los productos principales de la reacción son el metanol y el CO. Este último es debido a la reacción inversa de desplazamiento del gas de agua, RWGS, que se ve favorecida a altas temperaturas y bajas presiones. En la serie con los catalizadores frescos se observa un efecto del contenido en Cu en la conversión, que se ve desfavorecida con el aumento del porcentaje en Cu (figura 1A). Sin embargo, la selectividad hacia metanol presenta un máximo para el catalizador con carga intermedia de Cu. Por otra parte, el pretratamiento de reducción conduce a una mejora de la selectividad a metanol, pero también a una disminución del grado de conversión. Además, se observa una ventana más amplia de temperaturas en las que se obtiene metanol (figura 1B).

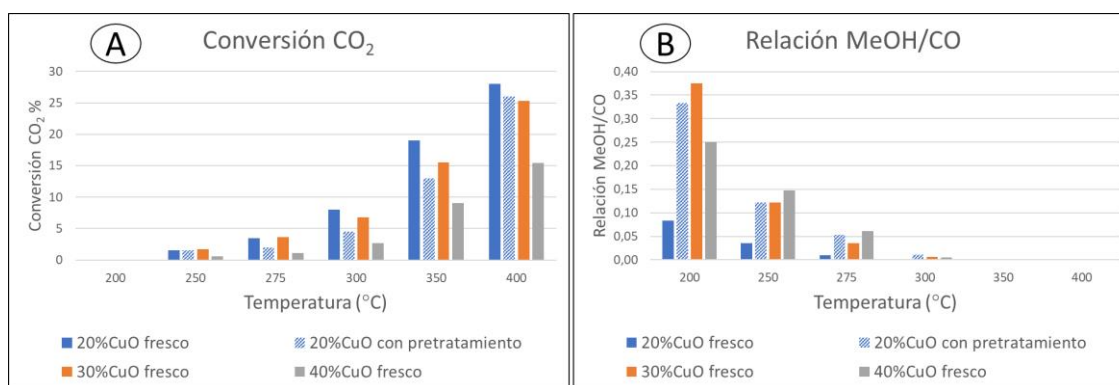


Figura 1. A) Conversión de CO₂. B) Relación entre metanol y CO producidos.

Por otra parte, la luz tuvo un efecto positivo tanto en la actividad como en la selectividad ya que favorece la producción de metanol y mejora la conversión de CO₂. En concreto, para el catalizador de 20%CuO con pretratamiento se observa una mejora de la producción de metanol del 3% a 250°C aplicando luz UV, y al mismo tiempo un aumento del 2,5% en la producción de CO.

4. Conclusiones

La relación entre las fases CuO/ZnO determina el comportamiento catalítico de los sistemas. Además, el estado de oxidación inicial del catalizador juega un papel importante, observándose diferencias tanto en la actividad como en la selectividad a metanol. Por otro lado, los estudios muestran que la activación simultánea térmica y fotónica tiene un importante efecto en la catálisis ya que puede inducir nuevas reacciones químicas dando lugar a nuevas rutas mecanísticas y nuevas posibilidades de control de la selectividad.

Referencias

[1]. A. Alvarez, A. Bansode, A. Urakawa, A. V. Bavykina, T. A. Wezendonk, M. Makkee, J. Gascón, and F. Kapetijn. *Chemical Reviews* 2017 117 (14), 9804-9838.

Agradecimientos: Este trabajo es parte del proyecto de I+D+i PID2020-118593RB-C21, financiado por MCIN/AEI/10.13039/501100011033/ y “FEDER Una manera de hacer Europa”.

EFECTO DE LA INTERACCIÓN Pd-TiO₂ EN LA ESTRUCTURA Y ACTIVIDAD DE CATALIZADORES INTERMETÁLICOS PdZn-ZnO/TiO₂ APLICADOS EN LA SÍNTESIS DE METANOL A PARTIR DE CO₂

C. Ouilis, N. Mota, E. Millán, B. García, R. M. Navarro Yerga

Grupo de Energía y Química Sostenibles, Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC, Marie Curie 2, 28049 Madrid, España

carlos.ouilis@csic.es

La síntesis de metanol mediante la hidrogenación catalítica de CO₂ es una prometedora vía para la reducción y valorización de las emisiones de CO₂ usando hidrógeno renovable. Entre los catalizadores estudiados para este proceso, los basados en Pd han sido ampliamente investigados debido a la conocida capacidad hidrogenante del Pd. Sin embargo, la selectividad del Pd para la hidrogenación de CO₂ hacia metanol es baja, siendo por el contrario muy selectivo para la producción de metano. La combinación del Pd con ZnO, formando compuestos intermetálicos PdZn en contacto con ZnO, mejora la selectividad para la producción de metanol, superando incluso la selectividad alcanzada con los catalizadores clásicos de Cu/ZnO. Los compuestos intermetálicos PdZn aislados son selectivos para la formación de CO (mediante RWGS), necesitando contactos PdZn-ZnO para la hidrogenación selectiva de CO₂ a metanol. Por esta razón, la selectividad y la actividad de los catalizadores basados en compuestos intermetálicos PdZn dependen en gran medida de los contactos entre las fases de PdZn y ZnO, que estarán condicionados por el método de preparación, las condiciones de activación y reducción, los precursores utilizados y las características del soporte usado para su dispersión.

En este estudio, se han preparado catalizadores intermetálicos PdZn-ZnO soportados en TiO₂ mediante la incorporación secuencial de ZnO sobre catalizadores Pd/TiO₂ con diferente interacción Pd-TiO₂, conseguida mediante la incorporación del Pd sobre el TiO₂ por diferentes metodologías: impregnación con un precursor catiónico de Pd (CI), impregnación con un precursor neutro de Pd (NI), reducción-depósito de Pd (CR) y precipitación-depósito de PdO (HD). Los perfiles de difracción de rayos X de los catalizadores Pd-TiO₂ reducidos (Figura 1A) muestran diferencias en la cristalinidad y tamaño de cristalita de las partículas de Pd: Pd-CR (30.7 nm) > Pd-CI (13.2 nm) > Pd-HD (11.8 nm) > Pd-NI (8.0 nm). En los catalizadores de PdZn-ZnO/TiO₂ reducidos (Figura 1B) aparecen los picos de difracción característicos del compuesto intermetálico β-PdZn cuya variación sigue la misma tendencia que la observada en las muestras de Pd/TiO₂ de las que derivan: PdZn-CR (30.7 nm) > PdZn-CI (11.8 nm) > PdZn-HD (12.7 nm) > PdZn-NI (7.2 nm), lo que indica que las propiedades de las partículas de PdZn están determinadas por las de la fase de Pd⁰, sobre la que se incorporan los átomos de Zn para formar el compuesto intermetálico PdZn. Las partículas de ZnO en las muestras reducidas PdZn-ZnO/TiO₂ son similares en cristalinidad y presentan pequeñas diferencias en su tamaño: PdZn-HD (19.1 nm) > PdZn-CI (17.4 nm) ≈ PdZn-CR (17.4 nm) > PdZn-NI (15.0 nm).

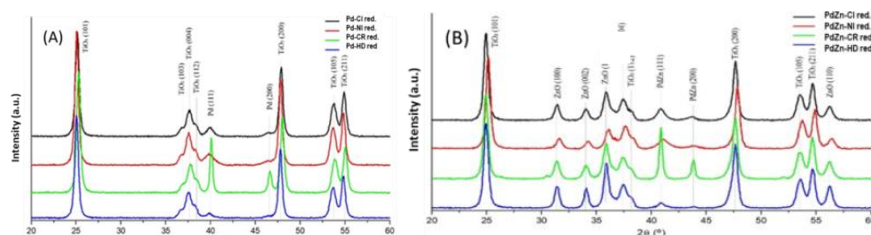


Figura 1: Difractogramas de Rayos X de las muestras reducidas de Pd/TiO₂ (A) y PdZn-ZnO/TiO₂ (B)

Los resultados de la actividad catalítica de las muestras PdZn-ZnO/TiO₂ se resumen en la Tabla 1. El rendimiento a metanol (por mol de Pd) aumenta según el orden: HD > NI ≈ CR > CI, mientras que la selectividad a metanol lo hace según la secuencia: NI > CR > CI > HD.

Tabla 1: Datos de actividad catalítica en la hidrogenación de CO₂ a metanol sobre los catalizadores PdZn-ZnO/TiO₂ (T= 250 °C, P= 30 bar y TOS= 16 h).

	χ_{CO_2} (%)	Sel _{CH₃OH} (%)	Sel _{CO} (%)	Rendimiento CH ₃ OH (g _{CH₃OH} /(h·kg _{cat}))
PdZn-CI	2,3	37,5	62,5	31.6
PdZn-NI	2,2	64,7	35,0	52.9
PdZn-CR	2,4	52,7	47,3	47.1
PdZn-HD	6,1	26,9	73,1	62.3

Cabe destacar que la selectividad a metanol sobre las muestras PdZn-ZnO/TiO₂ se correlaciona directamente con la concentración relativa de especies superficiales PdZn/(PdZn+Pd⁰) (Figura 2) determinadas mediante el análisis XPS de las muestras usadas. Sin embargo, se observa que hay diferencias en la actividad intrínseca de los centros PdZn para la síntesis de metanol, aumentando según la secuencia: HD > NI > CR > CI. Estas diferencias en la actividad intrínseca de los centros PdZn se derivan del diferente tamaño y población de partículas de PdZn en contacto con las partículas de ZnO como demostró el análisis HRTEM de las muestras PdZn-ZnO/TiO₂ (Figura 3).

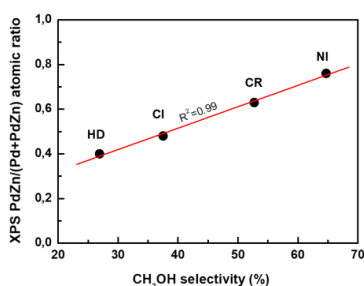


Figura 2: Relación de la selectividad a metanol con la relación PdZn/(PdZn+Pd⁰) en las muestras usadas medidas por XPS.

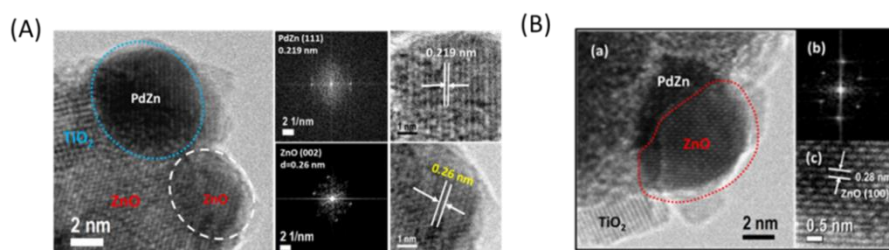


Figura 3: Imágenes de HRTEM de PdZn-HD (A) y PdZn-NI (B) reducidos donde se ven las fases de PdZn y ZnO y sus respectivas imágenes de FTT e IFTT.

Agradecimientos

La investigación se ha realizado bajo el Proyecto de investigación PID2019-111219RB-100 (Ministerio de Ciencia Innovación y Universidades) y el proyecto BIOTRES-CM (P2018/EMT-4344, CAM). C.Q and E.M agradecen la financiación del programa FPI del Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades

SEPARACIÓN DE CO₂ CON MEMBRANAS POLIMÉRICAS COMBINADAS CON ESTRUCTURAS ZEOLÍTICAS TIPO IMIDAZOLATO (ZIF)

V. Berned-Samatán^{1,2}, L. Martínez-Izquierdo^{1,2}, M. Navarro³, B. Zornoza^{1,2}, J. Coronas^{1,2}, C. Téllez^{1,2}

¹ Instituto de Nanociencia y Materiales de Aragón (INMA), Universidad de Zaragoza-CSIC. 50018, Zaragoza, España

² Dpto. de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente, Universidad de Zaragoza, 50018, Zaragoza, España

³ Laboratorio de Microscopías Avanzadas (LMA), Universidad de Zaragoza, 50018 Zaragoza, España. ctellez@unizar.es

La separación de CO₂ de otros gases es de gran interés en procesos relacionados con la sostenibilidad como la valorización de biogás o la captura de CO₂ para su posterior almacenamiento o uso en procesos catalíticos de obtención de productos químicos y combustibles [1]. La tecnología de membranas puede jugar un papel relevante en la reducción del impacto ambiental y los costes del proceso de separación de CO₂, siendo una herramienta para implementar la intensificación de procesos [2].

Las propiedades de separación de una membrana vienen gobernadas por dos parámetros la permeabilidad y la selectividad entre los que existe un compromiso ya que tienen tendencias inversas. Por este motivo en la separación de gases se están investigando membranas mixtas (MMM, “mixed matrix membranes”) con la inclusión de rellenos (habitualmente materiales nanoestructurados, Figura 1) que pueden mejorar las propiedades de separación de las membranas poliméricas preservando las características de los polímeros, como son fácil procesabilidad y buenas propiedades mecánicas. Para aumentar el flujo se utilizan las membranas denominadas “thin film composite (TFC)” que consisten en una capa polimérica ultrafina soportada sobre un soporte poroso. Esta capa se puede mejorar con su combinación con materiales nanoestructurados ya sea en las denominadas membranas “thin film nanocomposite (TFN)” donde se incrusta el relleno dentro del polímero o con las membranas de doble capa Polímero/Material nanoestructurado (Figura 1).

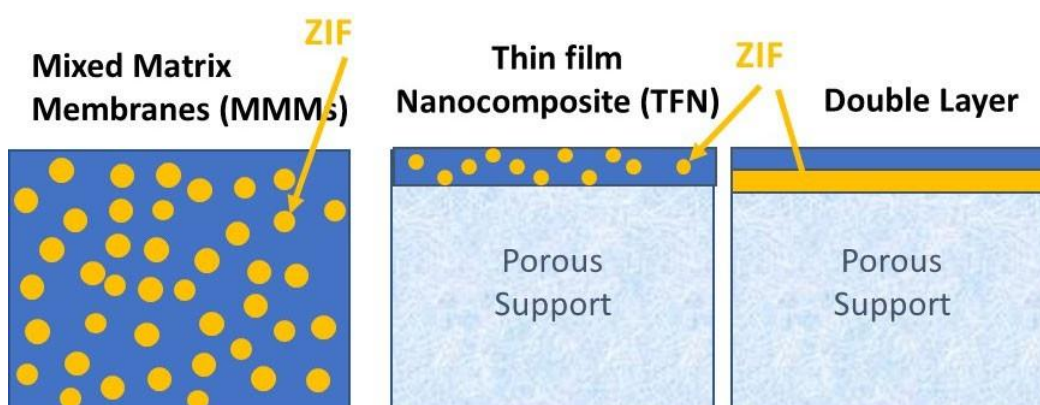


Figura 1. Tipos de membranas poliméricas combinadas con ZIF que se han desarrollado en este trabajo.

Los MOF (“metal-organic framework”) son estructuras formadas por iones o clústeres metálicos coordinados con ligandos orgánicos que tienen la particularidad de ser porosas con tamizado molecular y adsorción. Dentro de la familia de los MOF se encuentran los denominados ZIF (“zeolitic imidazolate framework”) que son MOF basados en ligandos tipo

imidazolato con estructuras cristalinas que tienen la topología de algunas zeolitas conocidas. Estos presentan, en general, una microporosidad más restringida y mayor estabilidad térmica que los MOF convencionales siendo candidatos ideales para mejorar la separación de las membranas poliméricas.

En este trabajo se desarrollan distintos tipos de membranas con la combinación de distintos ZIF con polímeros para la separación de CO₂ de mezclas binarias de gases. Se han preparado MMM, membranas TFN y membranas de doble capa (Figura 1). Se han utilizado diversos materiales: a) Polímeros: copolímeros poli(éter-bloque-amida) (Pebax[®]), polibencimidazol (PBI) o poliamida. b) ZIF: ZIF-8 o ZIF-94. c) Soportes: nanotubos de carbono de pared simple (SWCNT), poliimida (PI) o polisulfona (PSF). Asimismo para mejorar la separación de CO₂ se ha explorado el añadir un líquido iónico [Bmim][BF₄] al ZIF. Las membranas preparadas se han ensayado en la separación de las siguientes mezclas binarias: a) CO₂/N₂ como test de un proceso de postcombustión. b) CO₂/CH₄ como test para la producción de biometano. c) H₂/CO₂ relacionado con procesos de precombustión. Los métodos de preparación de las membranas y los ZIF utilizados así como los sistemas experimentales de separación se pueden encontrar en bibliografía [3-7].

Para profundizar en las propiedades y los resultados de separación, las membranas y ZIF preparados se han caracterizado mediante diversas técnicas: difracción de rayos X (XRD), espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier de reflexión total atenuada (FTIR-ATR), análisis termogravimétrico (TGA), microscopía electrónica de barrido (SEM), análisis termogravimétrico (TGA) y adsorción de gases, entre otras.

Se ha comprobado que en el uso de ZIF-8 o ZIF-94 ya sea en membranas TFN o membranas de doble capa mejora las propiedades de separación en fase gas de los polímeros puros. En las membranas TFN hay un buen contacto entre el polímero y el ZIF dado el carácter orgánico que le confiere el ligando, existiendo un óptimo en la carga ya que se debe evitar la aglomeración de las nanopartículas. En las membranas TFN, el ZIF-8 estabiliza el líquido iónico para mejorar las propiedades de separación del Pebax[®].

En las membranas de doble capa, la capa de ZIF-8 colocada encima de un soporte de SWCNT antes de la deposición de la capa selectiva de polímero Pebax[®] evita la disminución de permeación debida a la penetración del polímero en el soporte. Con esta membrana Pebax[®]/ZIF-8/SWCNT se obtienen permeaciones de CO₂ de 566 GPU y una selectividad de CO₂/N₂ de 21.

Agradecimientos

Proyecto PID2019-104009RB-I00 financiado por MCIN/AEI/10.13039/501100011033 (Agencia Estatal de Investigación (AEI) and MCIN (Ministerio de Ciencia e Innovación)). T68_23R financiado por el Gobierno de Aragón. V. B.-S. ayuda BES-2017-080209 financiada por MCIN/AEI/ 10.13039/501100011033 y por FSE invierte en tu futuro. L. M.-I. ayuda de contrato predoctoral al Gobierno de Aragón.

Referencias

- [1] E. Favre, *Membranes* 12 (2022) 884.
- [2] P. Bernardo, E. Drioli, and G. Golemme, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48 (2009) 4638.
- [3] V. Berned-Samatán, C. Téllez and J. Coronas, *Membranes* 13 (2023) 71.
- [4] L. Martínez-Izquierdo, C. Téllez and J. Coronas, *Journal of Materials Chemistry A* 13 (2023) 71.
- [5] V. Berned-Samatán, L. Martínez-Izquierdo, E. Abás, C. Téllez and J. Coronas, *Chemical Communication* 58 (2022) 11681.
- [6] J. Sánchez-Laínez, B. Zornoza, C. Téllez and J. Coronas, *Journal of Membrane Science* 563 (2018) 42.
- [7] J. Sánchez-Laínez, L. Paseta, M. Navarro, B. Zornoza, C. Téllez and J. Coronas, *Advanced Materials Interfaces* 5 (2018) 1800647.

VALIDACIÓN EXPERIMENTAL DE MODELOS DE REACTOR CATALÍTICO PARA LA HIDROGENACIÓN DE CO₂ A CH₄

E. Gómez-Bravo, J.A. González-Marcos, J.R. González-Velasco, B. Pereda-Ayo
Universidad del País Vasco, UPV/EHU, Facultad de Ciencia y Tecnología, Departamento de Ingeniería Química, Barrio Sarriena s/n, 48940, Leioa, Bizkaia, España.
benat.pereda@ehu.eus

Introducción

La tecnología Power to CH₄ (PtM) ofrece la posibilidad de almacenar el excedente de electricidad renovable en forma de un vector energético. Para ello, el H₂ obtenido a partir de la electrólisis del agua, se hace reaccionar catalíticamente con CO₂ para formar Gas Natural Sintético (GNS) a través de la reacción de Sabatier: CO₂+4H₂⇌CH₄+2H₂O. El diseño del reactor desempeña un papel fundamental en la tecnología PtM. La hidrogenación de CO₂ a metano es una reacción altamente exotérmica ($\Delta H = -165$ kJ/mol) y, por tanto, la conversión de equilibrio se encuentra limitada a altas temperaturas. Un desafío práctico en el diseño del reactor es controlar el calor generado por la reacción mediante un buen control de la temperatura, evitando la generación de puntos calientes en el interior del lecho catalítico. El objetivo de este trabajo es desarrollar un modelo matemático capaz de describir de manera precisa el comportamiento de un reactor de metanación de CO₂.

Metodología

Para la simulación del comportamiento de un reactor no isoterma se desarrollaron tres modelos en *Matlab*: i) modelo pseudo-homogéneo con flujo pistón ideal; ii) modelo pseudo-homogéneo con transporte de materia y energía en la dirección axial; iii) modelo heterogéneo con transporte de materia y energía entre la fase sólida (catalizador) y la fase gas, además de transporte de materia y energía en la dirección axial del reactor. Para la simulación de los diferentes modelos, se utilizó una ecuación cinética determinada experimentalmente en un micro-reactor isoterma cargado con 0,5 g de catalizador (5%Ni/Al₂O₃) diluido en cuarzo. Para la generación de gradientes de temperatura medibles, se utilizó un reactor de cuarzo de mayor volumen ($D=9$ mm; $L=25$ mm) cargado con 1 g de catalizador y colocado dentro de un horno tubular. La alimentación consistió en un caudal de CO₂ de 100 mL/min con relación molar H₂/CO₂=4/1. Para la medición de la temperatura se utilizaron 6 termopares situados de manera equidistante a lo largo de la coordenada axial del reactor. La composición de los gases a la salida del reactor se midió mediante cromatografía de gases.

Resultados y discusión

La ecuación cinética obtenida en el estudio cinético se ha implementado en los modelos desarrollados para simular el comportamiento del reactor no isoterma. En la Figura 1 se muestran los valores experimentales de conversión de CO₂ a la salida del reactor y el perfil de temperaturas cuando la temperatura del horno se fija en 320 °C. Además, se incluyen con líneas continuas las simulaciones correspondientes a los diferentes modelos considerados. El modelo pseudo-homogéneo con flujo pistón (línea verde en Fig. 1) predice un aumento progresivo de la conversión y la temperatura a la entrada del reactor en un régimen cinético. A continuación, los perfiles de conversión y temperatura aumentan exponencialmente debido a la exotermicidad de la reacción que, a su vez, promociona la cinética. El resultado es el disparo de la reacción en $L=9,5$ mm, que da lugar a un punto caliente que alcanza 624 °C. Posteriormente, el reactor disipa el calor generado y la temperatura disminuye, aliviando restricciones termodinámicas y permitiendo aumentar progresivamente la conversión de CO₂. Aunque el modelo pseudo-homogéneo con flujo pistón predice adecuadamente la

conversión de CO_2 a la salida del reactor, el perfil de temperatura en el interior del reactor se aleja de forma significativa del perfil experimental.

El modelo pseudo-homogéneo, que considera el transporte de materia y energía en la dirección axial del reactor (línea azul en Fig. 1), suaviza los perfiles de conversión y temperatura con respecto al flujo pistón. A partir de las características del sistema (reactor y propiedades del catalizador), se ha estimado una difusión efectiva de $2,5 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$ y una conductividad térmica efectiva de $0,8 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$. La retromezcla y la disipación de calor en la dirección axial del reactor aumentan la conversión y la temperatura a la entrada del reactor, mejorando el ajuste a los datos experimentales. En $L=0 \text{ mm}$, el modelo predice una conversión del 12,9% y una temperatura de $546 \text{ }^\circ\text{C}$. El punto caliente se adelanta hasta $L=1,6 \text{ mm}$ con una temperatura de $579 \text{ }^\circ\text{C}$, significativamente menor a la observada para el flujo pistón.

El modelo heterogéneo (línea roja en Fig. 1), que considera el transporte de materia y energía entre el catalizador y la fase gas (y también en la dirección axial del reactor), modifica los perfiles de conversión y temperatura alrededor del punto caliente. Los coeficientes de transferencia de masa y energía entre la fase gaseosa y la superficie del catalizador se han estimado en $0,8 \text{ m/s}$ y $1400 \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$, respectivamente. Dentro de la partícula de catalizador, se ha estimado una difusión efectiva de $3,6 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ y una conductividad térmica efectiva de $5 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$. En la Figura 1 se ha incluido el perfil radial de concentración (izquierda) y temperatura (derecha) para partículas situadas a la entrada del reactor ($L=0 \text{ mm}$). Como se puede observar, existe una resistencia a la difusión interna de CO_2 que se traduce en un evidente perfil radial de concentración en el interior de la partícula que va desde $2,98 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ en la superficie hasta $2 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ en el centro. Por el contrario, no existe resistencia interna a la transferencia de calor, resultando una partícula isoterma. También se incluyen los valores de concentración y temperatura de la fase gas. Se observa un gradiente de concentración y temperatura entre la superficie y la fase gaseosa de $-0,02 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ y $3,5 \text{ }^\circ\text{C}$. La resistencia a la difusión interna de CO_2 (y en menor medida las resistencias externas de transferencia de masa y energía), limitan la velocidad de desaparición de CO_2 alrededor del punto caliente. Este hecho reduce la conversión y la generación de calor que predice el modelo heterogéneo con respecto al modelo pseudo-homogéneo y se obtiene el mejor ajuste a los datos experimentales.

Conclusión

Se han desarrollado modelos capaces de predecir con exactitud los perfiles de conversión y temperatura cuando se lleva a cabo la hidrogenación de CO_2 a metano en un reactor catalítico de lecho fijo. El modelo puede ser útil para asistir el diseño del reactor en procesos de escalado.

Agradecimientos

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

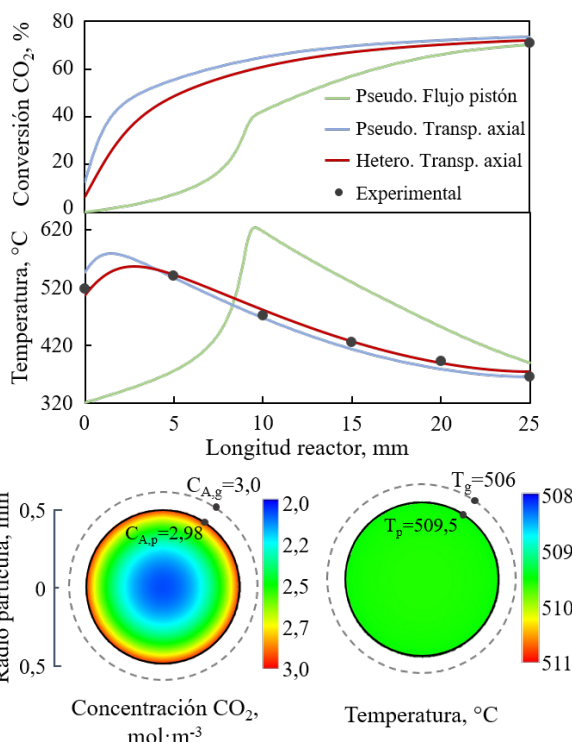


Figura 1. Perfiles de concentración y temperatura a lo largo del reactor. Perfiles de concentración y temperatura de la partícula de catalizador en $L=0 \text{ mm}$.

HOMOGENIZING HETEROGENEOUS CATALYSTS: CARBON DIOXIDE CONVERSION AS CASE EXAMPLE

S. Posada-Pérez¹, A. Vidal-López,¹ M. Solà,¹ A. Poater¹

*¹ Institut de Química Computacional i Catàlisi and Departament de Química, Universitat de Girona, C/ Maria Aurèlia Capmany 69, 17003 Girona, Catalonia, Spain.
sergio.posada@udg.edu*

The conversion of greenhouse gases into valuable compounds calls for a new generation of efficient and robust catalysts. Heterogeneous catalysis is widely used in industrial applications because the facile separation, which reduce the operating costs, although heterogeneous catalysts has often limited selectivity. In contrast, homogeneous catalysts are very selective although has limited industrial applications due to their cost, the use of precious metals and the difficulty of catalysts separation and recovery. Nowadays, the research community is trying to combine the properties of homogeneous and heterogeneous catalysts. The goal is the design of highly stable catalysts, with large product conversion and selectivity, and low-cost.

In this contribution, I will show the pros and cons of different heterogeneous and homogeneous catalysts for the conversion of carbon dioxide towards fuels and useful chemicals, combining the state-of-the-art of density functional simulations and sophisticated experiments and how we can improve our catalysts from the economical and catalytic point of views. The use of single-atom catalysts, in which metal species are atomically dispersed on a solid support that are expected to bridge homogeneous and heterogeneous catalysts.

In this work¹, we have combined the most efficient metal catalysts for carbon dioxide reduction reaction (Cu, Ag, and Au) considering dispersed atom particles on the two-dimensional carbon nitride support (g-C₃N₄), Figure 1. We report here density functional theory (DFT) computations showing the effect of single metal atom particles on the support, revealing the strong-metal support interaction, and elucidating the role of the support and the metal particle on the reaction. Our simulations reveal that the bare g-C₃N₄ is a good electrocatalyst for the second electron-proton transfer to generate CO and HCOOH, although the first hydrogenation of CO₂ requires a very large overpotential. The deposition of single metal atoms changes the rate limiting step of the reaction, since Cu, Ag, and Au single atoms carry out the first hydrogenation without an overpotential. Nevertheless, the difficulties are linked to the strong interaction of CO with single metal atoms. Finally, the hydrogen evolution reaction, which competes with the CO₂ reduction, is studied in these systems.

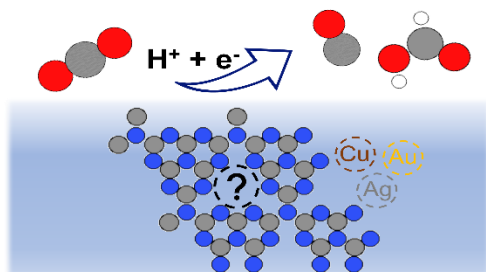


Figure 1: Single metal atoms supported on 2D-g-C₃N₄ to explore the electrochemical reduction of carbon dioxide.

Acknowledgments

Sergio Posada Pérez thanks Marie Curie fellowship (H2020-MSCA-IF-2020-101020330).

References

S. Posada-Perez, A. Vidal-López, M. Solà, A. Poater, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2023**, DOI: 10.1039/D3CP00392B

ANÁLISIS DEL MECANISMO DE LA REACCIÓN SCR SOBRE UN CATALIZADOR $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ A BAJA TEMPERATURA

J. A. Martín-Martín, M. P. González-Marcos, A. Aranzabal, J. R. González-Velasco

Dpto. Ingeniería Química, Fac. Ciencia y Tecnología, UPV/EHU, Bilbao, España.
 mp.gonzalezmarcos@ehu.es

Los óxidos de nitrógeno (NO_x) son contaminantes que se producen generalmente en procesos que implican etapas de combustión. Su emisión puede tener importantes efectos nocivos en el medio ambiente, ya que son precursores de la lluvia ácida y el smog fotoquímico. Una de las tecnologías cada vez más utilizadas para la eliminación de los NO_x es la reducción catalítica selectiva (SCR) con NH_3 , debido a su alta eficiencia. Sin embargo, las unidades SCR pueden ver reducida su eficiencia por la presencia de otros contaminantes. Por esta razón, estas suelen situarse al final de la línea de depuración, donde la temperatura de los gases es relativamente baja. Este hecho plantea la necesidad de utilizar formulaciones catalíticas activas a baja temperatura.

La formulación $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ presenta numerosos aspectos positivos para llevar a cabo la SCR a baja temperatura, debido a sus excelentes propiedades redox, ácidas y a su alta capacidad de almacenamiento y movilidad del oxígeno. Trabajos previos han corroborado su alta actividad, con conversiones totales por debajo de $250\text{ }^\circ\text{C}$. No obstante, también se ha encontrado algún aspecto negativo, relacionado con la producción de subproductos, principalmente N_2O . El objetivo de este trabajo es estudiar el mecanismo de la reacción SCR sobre la formulación $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$, y así comprender los resultados de actividad de este catalizador. Para ello, las especies superficiales producidas durante la adsorción de los reactivos, NO y NH_3 , han sido estudiadas mediante la técnica FTIR *in-situ*.

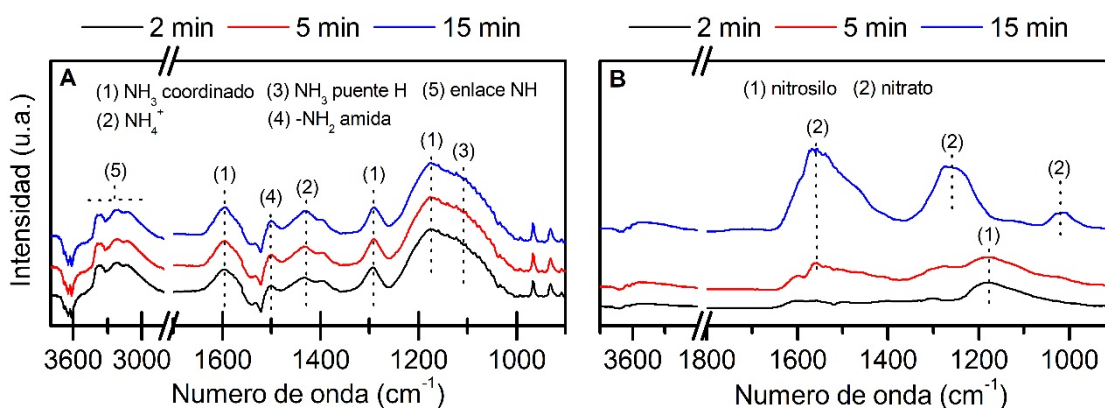


Figura 1. (A) adsorción de NH_3 y (B) co-adsorción de NO y O_2 sobre un catalizador $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ a $100\text{ }^\circ\text{C}$ y diferentes tiempos de exposición.

De acuerdo con los resultados obtenidos para un rango de baja temperatura ($100\text{ }^\circ\text{C}$), el NH_3 puede coordinarse sobre centros ácidos de tipo Lewis, protonarse produciendo especies NH_4^+ e interactuar con grupos hidroxilo superficiales a través de puentes de hidrógeno (Figura 1A). De entre estas especies, el NH_3 coordinado es la más abundante y la que presenta un mayor grado de estabilidad. Por otro lado, el NO se adsorbe principalmente como especie nitrosilo, la cual presenta una estabilidad relativamente alta a baja temperatura. No obstante, en presencia de oxígeno las especies nitrosilo son progresivamente oxidadas a especies nitrato a medida que aumenta el tiempo de exposición (Figura 1B).

La reactividad de estas especies adsorbidas fue evaluada mediante experimentos transitorios en los que el catalizador se expuso primeramente a uno de los reactivos y, después, se expuso al otro. Así pues, en el caso de la adsorción de NH_3 sobre el catalizador previamente tratado con NO (en presencia y ausencia de oxígeno), no se observó consumo alguno de las bandas asociadas a especies nitrosilo y nitrato. Por tanto, este resultado denota que no hay reacción entre el NO adsorbido y el NH_3 (ya sea adsorbido o en la fase gas) ya que, de haber reacción, las bandas asociadas al NO adsorbido habrían desaparecido gradualmente. Por el contrario, la exposición de NO sobre el catalizador previamente tratado con NH_3 produjo una disminución en la intensidad de las bandas asociadas al amoniaco coordinado sobre centros ácidos Lewis. Este resultado sugiere la reacción entre el amoniaco adsorbido y el NO procedente de la fase gas. Otra evidencia de esta reacción fue el incremento en la intensidad de la banda asociada a grupos superficiales OH tras alimentar NO , como resultado de la hidroxilación del catalizador con el agua producida en la reacción.

Por tanto, en base a estos resultados, se propone que, a baja temperatura, la reacción SCR sigue un mecanismo de tipo Eley-Rideal, en el que el NH_3 adsorbido reacciona con el NO procedente de la fase gas. La primera etapa de este mecanismo se corresponde con la adsorción del NH_3 sobre un centro ácido Lewis. Seguidamente, el NH_3 adsorbido sufre una abstracción protónica por parte del oxígeno superficial del catalizador produciendo especies amida ($-\text{NH}_2$), las cuales fueron identificadas en los espectros resultantes de la adsorción del NH_3 (Figura 1A). La reacción entre las especies amida y el NO de la fase gas produce un intermedio de reacción, que se descompone rápidamente en N_2 y H_2O . Lamentablemente, la presencia de este intermedio no se ha podido observar por FTIR debido, probablemente, a su corto tiempo de vida, y a su baja concentración sobre la superficie del catalizador.

No obstante, debido a la alta capacidad oxidante de la formulación $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$, en el mecanismo propuesto también puede darse una abstracción protónica adicional de la especie amida. Este hecho tiene un efecto negativo en la selectividad de la SCR, pues se propone que la reacción entre una amida excesivamente desprotonada y el NO de la fase gas produce N_2O .

Dado que los tests de actividad catalítica previos mostraron que el N_2O es el único subproducto de la SCR, los resultados de este trabajo ponen las bases para mejorar la selectividad de la reacción SCR con la formulación $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$, limitando la habilidad que esta tiene para desprotonar el NH_3 adsorbido. Una solución para esto podría ser la disminución de la capacidad oxidante del oxígeno superficial mediante la incorporación de grupos superficiales OH . Esto podría conseguirse utilizando un material con alta concentración de grupos OH que soporte a la fase $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$.

La Figura 2 muestra los resultados preliminares de actividad tras soportar la formulación $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ sobre dos materiales con alta cantidad de grupos OH superficiales. Los resultados muestran una reducción en la producción de N_2O (Figura 2B) sin afectar a los altos niveles de conversión de NO (Figura 2A).

Agradecimientos

MICIN (PID2019-107503RB-I00, MICIN/AEI/10.13039/501100011033), Gobierno Vasco (IT1509-2022) y UPV/EHU (UFI 11/39).

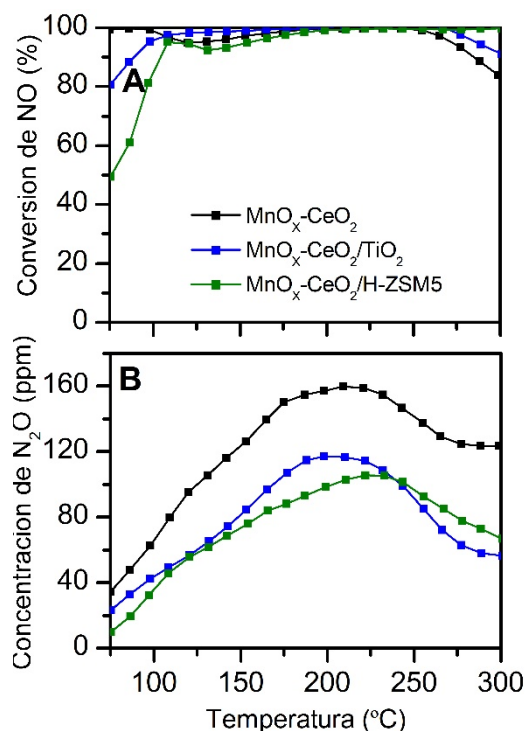


Figura 2. (A) Conversión de NO y (B) producción de N_2O en la reducción de NO sobre $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$.

COMPARATIVA DE ZEOLITAS Cu-CHA ISOESTRUCTURALES PARA LA TECNOLOGÍA NH₃-SCR

**S. Molina-Ramírez¹, M. Cortés-Reyes¹, C. Herrera¹, E. Finocchio²
M.A. Larrubia¹, G. Busca², L.J. Alemany¹**

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

²Dipartimento di Ingegneria Civile, Chimica e Ambientale, Università di Genova, Genova, Italia

smolina@uma.es; luijo@uma.es

1. Introducción.

Las zeolitas de poro pequeño tipo chabacita conteniendo cobre como catalizadores para la Reducción Catalítica Selectiva (SCR) de NO_x con amoníaco en motores diesel (*AdBlue*[®] *Technology*) y fuentes estacionarias presentan un buen rendimiento en las reacciones SCR, incluso a baja temperatura, evitando la dealuminización y manteniendo los valores de conversión incluso tras envejecimiento hidrotermal. Muchas investigaciones se han centrado en el análisis de la naturaleza y localización de los sitios activos de cobre involucrados en esta tecnología y principalmente aquellos relacionados con el papel que juegan las diferentes especies de cobre en la estructura del material. Esta contribución se enfoca en el estudio TPD-CO, TPD-NH₃ y FTIR con moléculas sonda de dos catalizadores zeolíticos isoestructurales tipo CHA desarrollados en un solo paso, Cu-SAPO-34 y Cu-SSZ-13, para el análisis del estado de coordinación y localización de las especies de cobre involucradas en el proceso.

2. Experimental.

Se presentan dos catalizadores, desarrollados por el grupo de investigación evitando la preparativa de intercambio iónico, tipo CHA-zeolita con un 2% en peso de cobre incorporado de forma directa a partir del método hidrotermal en un solo paso y con composición del gel de composición inicial Al₂O₃:0.6SiO₂:0.8P₂O₅:50H₂O:2DEA para la 2Cu-SAPO-34 y 10Na₂O:2.5Al₂O₃:100SiO₂:4400H₂O:20RN-OH para el catalizador 2Cu-SSZ-13. Los catalizadores fueron caracterizados mediante A_{BET}, DRX, HR-TEM, UV-Vis RD, XPS, TPR-H₂, y TPD-NH₃ y TPD-CO, además de un estudio mediante FTIR *in situ* (Nicolet Nexus FT) del material en forma de discos prensados alojados en una celda IR a vacío mediante pulsos (5 Torr) de CO desde -140°C hasta 100 °C, y de moléculas básicas de distinta geometría como acetonitrilo (AN) y pivalonitrilo (PN) desde temperatura ambiente a 300°C.

3. Resultados.

Los resultados de TPD de NH₃ indican que, aunque la capacidad de retención global de amoníaco es similar para ambos materiales 1.88 y 1.78 mmolNH₃·g_{cat}⁻¹ para la 2Cu-SAPO-34 (A_{BET}=520 m²·g⁻¹) y la 2Cu-SSZ-13 (A_{BET}=793m²·g⁻¹), respectivamente [1]; en el perfil de desorción se observa una respuesta bimodal, con dos contribuciones de distinta intensidad en el rango bajo de temperaturas (198 y 335°C) correspondientes a sitios ácidos Lewis asociados a especies de Cu y una señal simétrica y desplazada en temperatura de 410 y 545°C que se asocia a centros ácidos de Brönsted resultado de la variación en la relación Cu/Al para cada zeolita. Los resultados de TPD-CO indican un valor de retención de CO de 13.3 y 19.8 μmolCO·g_{cat}⁻¹ en las muestras 2Cu-SAPO-34 y 2Cu-SSZ-13, respectivamente, CO-enlazado a centros de Cu⁺, ya que los sitios Cu²⁺ no adsorben CO. Se observó una señal asimétrica de distinta intensidad sobre los 100°C asociada a la mayor densidad de especies

tri-di-carbonil sobre Cu^+ y una segunda señal a $295\text{ }^\circ\text{C}$ ligada a la interacción de Cu^+ -CO lineal. Esta distinta densidad de especies está relacionada con los valores obtenidos de la razón $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}_{\text{XPS}} = 1.69$ y 3.11 para la zeolita 2Cu-SAPO-34 y 2Cu-SSZ-13, respectivamente.

En la Figura 1, se muestran los espectros, después de sustracción del espectro del material activado, de las especies superficiales resultantes de la adsorción de un pulso de AN y después de desgasificación desde temperatura ambiente hasta $300\text{ }^\circ\text{C}$. Los espectros obtenidos muestran un perfil similar, aunque con sensibles modificaciones en la intensidad de las señales. El modo más intenso localizado a 2327 cm^{-1} se asocia a la interacción del acetonitrilo (AN) coordinado con el Al *extraframework* y se superpone a la señal de la interacción con los iones de Cu^+ como sitios ácidos de Lewis (LAS) de mayor fortaleza por su estabilidad térmica; siendo más intensa en el catalizador Cu-SSZ-13. La señal a menor número de onda, a 2294 cm^{-1} , se asocia a la interacción del AN con sitios ácidos OH protónicos, presentando una población más evidente en la 2Cu-SSZ-13.

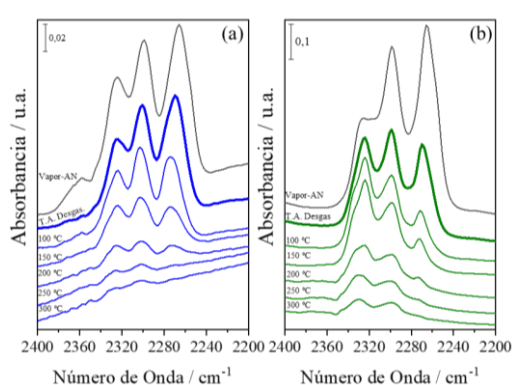


Figura 1. Espectro FTIR de las especies superficiales tras desgasificación de AN: (a)2Cu-SAPO-34 y (b)2Cu-SSZ-13. El espectro activado fue sustraído.

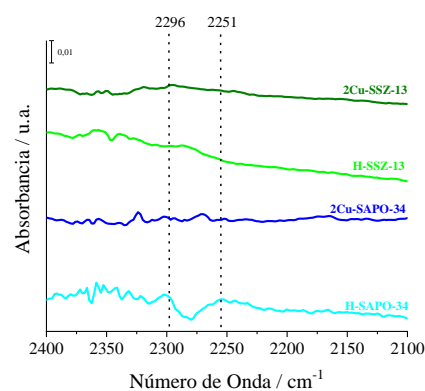


Figura 2. Espectros FTIR tras la desorción de PN a temperatura ambiente de las muestras analizadas. El espectro activado fue sustraído.

Los espectros registrados después de un pulso de temperatura ambiente con PN, molécula sonda básica más voluminosa (diámetro cinético = $0,6\text{ nm}$ [2]), se muestran en la Figura 2. No se observa ninguna perturbación destacable en ninguna de las muestras analizadas tras evacuación del PN adsorbido a temperatura ambiente y las señales asociadas a la interacción del pivalonitrilo con sitios ácidos de Lewis por especies de Cu, 2251 y 2296 cm^{-1} , son apenas detectables. Demostrando la localización de las especies de cobre de las zeolitas, donde la molécula básica de mayor geometría no es accesible y no puede interactuar con los sitios de Cu-en interior de zeolitas.

4. Conclusión.

Se ha desarrollado un método de síntesis hidrotérmal en un solo paso de zeolitas isoestructurales con estructura chabazita, conteniendo 2% de cobre, asegurando la localización de los centros ácidos y redox asociados al cobre en el interior de la estructura. La modificación de la población de los sitios ácidos de Lewis y la densidad de sitios Cu^+ , asociada con el distinto rendimiento de SCR, está relacionada con la razón Si/Al de síntesis de la zeolita.

Agradecimientos

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

Referencias

- [1] S. Molina-Ramírez et al. *Chemistry* (2023), 5, 602-615.
- [2] M. Cortés-Reyes et al. *Microporous and Mesoporous Materials* (2017), 241, 258-265.

CATALIZADORES DE COBRE SOPORTADOS EN PIROCLOROS PARA LA OXIDACIÓN DEL CO GENERADO EN MOTORES GDI

A. Díaz Verde¹, E. L. dos Santos Veiga², H. Beltrán Mir², M. J. Illán Gómez¹, E. Cordoncillo Cordoncillo²

¹ *Materiales Carbonosos y Medio Ambiente. Departamento de Química Inorgánica. Universidad de Alicante. Alicante.*

² *Departamento de Química Inorgánica y Orgánica. Universidad Jaume I. Castellón de la Plana. alvaro.diaz@ua.es*

Introducción

Los óxidos mixtos con estructura tipo perovskita (ABO_3) y pirocloro ($A_2B_2O_7$) presentan propiedades catalíticas interesantes (excelentes propiedades redox, elevada movilidad de oxígeno y alta estabilidad térmica) para ser utilizados en reacciones relacionadas con el control de la contaminación atmosférica, siendo una alternativa prometedora al uso de catalizadores basados en metales nobles. Una de estas reacciones es la oxidación del CO generado en los gases del escape de motores de gasolina de última generación como, por ejemplo, los de inyección directa de gasolina (GDI).

En un estudio previo, se concluyó que la perovskita deficiente en bario $Ba_{0.7}MnO_3$ (B0.7M) era el catalizador más activo para la oxidación de CO de la serie de catalizadores Ba_xMnO_3 ($x = 1, 0.9, 0.8, 0.7$), ya que 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 los catalizadores con cobre eran más activos que la perovskita $Ba_{0.7}MnO_3$ ya que el Cu aportaba sitios activos adicionales.

Por otro lado, en un estudio previo, se concluyó que las propiedades eléctricas de los pirocloros $Pr_2Zr_2O_7$ y $Pr_2Zr_{2-x}Fe_xO_7$ pueden ser moduladas en función del estado de oxidación de los iones, lo que resulta de gran interés para sus aplicaciones catalíticas.

En este trabajo se analiza el uso de los pirocloros $Pr_2Zr_2O_7$, $Pr_2Zr_{1.9}Ce_{0.1}O_7$, $Cu(4\%)/Pr_2Zr_2O_7$ y $Cu(4\%)/Pr_2Zr_{1.9}Ce_{0.1}O_7$ (PZO, PZC, Cu4/PZO y Cu4/PZC, respectivamente) como catalizadores para la oxidación de CO en condiciones simuladas similares a las de los gases de escape de motores GDI. Los resultados se comparan con los del catalizador $Cu(4\%)/Ba_{0.7}MnO_3$ (Cu4/B0.7M) previamente estudiado.

Materiales y métodos experimentales

Los pirocloros PZO y PZC se sintetizaron mediante el método de coprecipitación. Para la incorporación del Cu en los pirocloros se utilizó el método de impregnación por humedad incipiente. Los catalizadores se caracterizaron empleando las siguientes técnicas: DRX, adsorción de N_2 , XPS, RTP- H_2 y DTP- O_2 .

La actividad catalítica para la oxidación de CO se determinó utilizando dos atmósferas de reacción: i) 0.1 % CO, 1 % O_2 y ii) 1 % CO, 1 % O_2 en He, empleando un sistema compuesto por un reactor de cuarzo acoplado a un cromatógrafo de gases Agilent 8860 provisto de un TCD y dos columnas (Porapak Q y MolSieve 13X) para el seguimiento de los productos de reacción. Se realizaron dos tipos de experimentos: i) Reacción a Temperatura Programada (RTP-CO, hasta 500°C), en las dos atmósferas de reacción y ii) utilizando la atmósfera de reacción 1 % CO, 1 % O_2 en He, varios ciclos de reacción a 250°C durante 5 horas.

Resultados y discusión

Las muestras PZO y PZC presentan fase única de pirocloro, y los resultados de XPS revelaron la existencia de vacantes de oxígeno en la superficie de estas muestras. Las técnicas de DTP-O₂ y RTP-H₂ mostraron que los catalizadores basados en pirocloros (PZO y PZC) son menos reducibles que el catalizador soportado en perovskita (Cu₄/B0.7M) y, como consecuencia, la emisión de oxígeno de alta temperatura en atmósfera inerte es menor.

En la Figura 1 se muestran los perfiles de conversión de CO en función de la temperatura en las dos atmósferas de reacción y, en la Tabla 1, se presenta la temperatura requerida para alcanzar el 50% de conversión de CO (T_{50%}). El análisis de los resultados revela que todas las muestras son activas como catalizadores de la oxidación de CO, ya que la reacción no catalizada (blanco en la Figura 1) no ocurre en el intervalo de temperaturas utilizado, siendo los catalizadores basados en pirocloros más activos que los basados en perovskitas. Por otra parte, se observa que la conversión es más elevada para los pirocloros con cobre (siendo Cu₄/PZC el más activo) y que la mejora respecto al soporte es más notable cuando la presión parcial de CO es menor. Este hecho revela que la activación de los reactivos es más eficiente en el CuO superficial que en la superficie de los soportes y, por tanto, que la participación del soporte en la reacción es más relevante a presiones parciales de CO más elevadas cuando se han saturado los sitios activos de cobre.

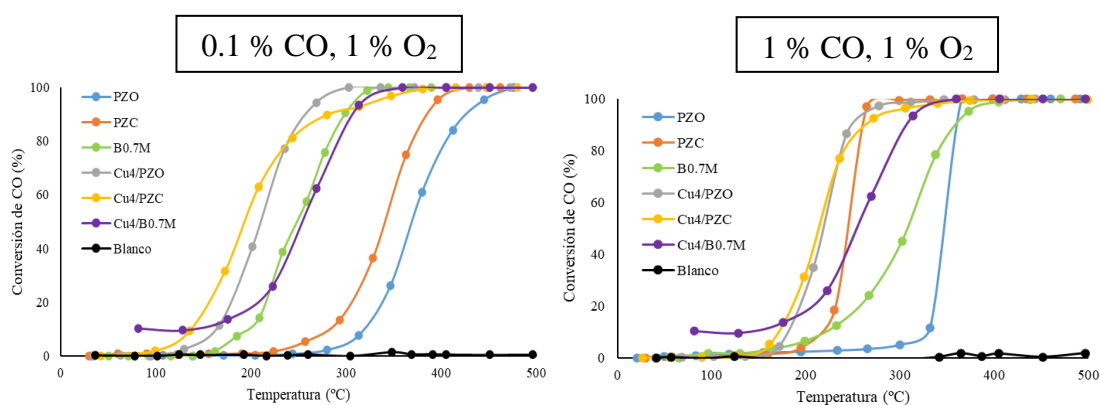


Figura 1. Perfiles de conversión de CO en función de la temperatura en las atmósferas de reacción 0.1 % CO, 1 % O₂ (izquierda) y 1 % CO, 1 % O₂ (derecha).

Tabla 1. Valores de T_{50%} y T_{100%} de los catalizadores

Catalizador	0.1 % CO, 1 % O ₂ 1 % CO, 1 % O ₂	
	T _{50%}	T _{50%}
PZO	370	346
PZC	341	244
B0.7M	224	351
Cu₄/PZO	210	218
Cu₄/PZC	194	213
Cu₄/B0.7M	253	253

Agradecimientos

M.J.I.G y A.D.V agradecen la financiación económica al MICINN (PID2019-105542RB-I00), a la Unión Europea (FEDER) y a la Generalitat Valenciana (CIPROM/2021-070). A. D. V. agradece al Vicerrectorado de Investigación de la Universidad de Alicante por su contrato de investigador en formación (UAFPU 2021). H.B-M, E.C. y E.L.S.V. agradecen la financiación económica al MICINN (PID2020-116149GB-I00). E.L.S.V. agradece a la Generalitat Valenciana [GRISOLIA/2019/054] por el contrato predoctoral.

COBALT-BASED MESOPOROUS TiO₂ CATALYST FOR FISHER-TROPSCH REACTION

F. Platero¹, L. Aoudjera², L. Michelin^{3,4}, B. Lebeau^{3,4}, J.L. Blin²,
S.Zh. Todorova⁵, G. Colón¹, A. Caballero¹

¹ Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla. Centro Mixto Universidad de Sevilla-CSIC. Américo Vespucio, 49. 41092 Sevilla. Spain

² Université de Lorraine/CNRS, L2CM, UMR7565, Vandoeuvre-lès-Nancy, 54500, France

³ Université de Haute Alsace (UHA), CNRS, IS2M UMR 7361, F-68100 Mulhouse, France

⁴ Université de Strasbourg, F-67000 Strasbourg, France

⁵ Institute of Catalysis, Bulgarian Academy of Sciences, Acad. G. Bonchev St., Block 11, 1113 Sofia, Bulgaria
caballero@us.es

Introduction.

The effect of support mesoporous structuration has been studied for the Fischer-Tropsch synthesis reaction. One of the main drawback for this process is related to catalyst deactivation. Within this frame, reductive oxides such as TiO₂ also condition the final catalytic performance due to the occurrence of Strong Metal-Support Interaction (SMSI) effect. Thus, we have demonstrated that porous structuration could allow to stabilize the metal active sites and therefore to improve the catalytic performance.

Experimental/methodology.

Mesoporous titania were prepared by the surfactant templating pathway, using titanium isopropoxide, and the triblock copolymer P123 as structure-directing agent. The obtained solid was calcined at 3 different temperatures (300, 340 and 380 °C) in order to study the effect of the calcination temperature on the porous structure. The metallic phase was incorporated into the synthesized supports through the incipient wetness impregnation method. Commercial TiO₂ Evonik P90 has been used as reference material (Figure 1).

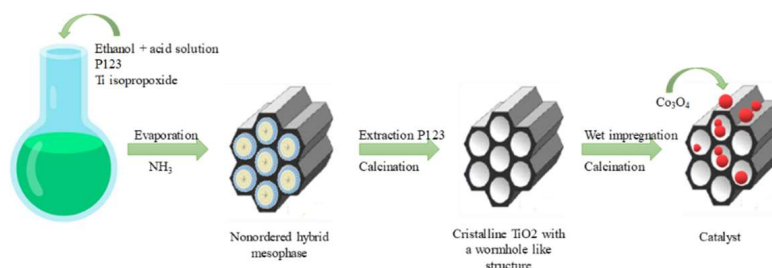


Figure 1. Schematic representation of the synthesis route used to prepare the catalysts of cobalt on TiO₂ mesoporous.

Results and discussion.

We have obtained high surface area and well ordered mesoporous TiO₂ structures showing anatase crystalline phase. After cobalt impregnation we have stated that metal clusters are located inside the mesopores (Figure 2). This particular structuration clearly affects to the reducibility behaviour of cobalt. Moreover, the calcination at 380°C leads the higher catalytic performance, with a CO conversion of ca 55%.

This catalytic behaviour clearly improves to the reference material studied, which showed a significant decay in the conversion with TOS. Additionally, morphological important differences between mesoporous system and reference material have been observed after

reduction and reaction. Well dispersed Co clusters are observed on spent mesoporous catalyst while important covered Co is attained for TiO₂ P90 due to SMSI effect.

From the obtained results, we have stated that cobalt deposition over mesoporous TiO₂ clearly hinders the catalyst deactivation. Such structural disposition controls and stabilize Co cluster during reduction and avoid the covering by SMSI effect.

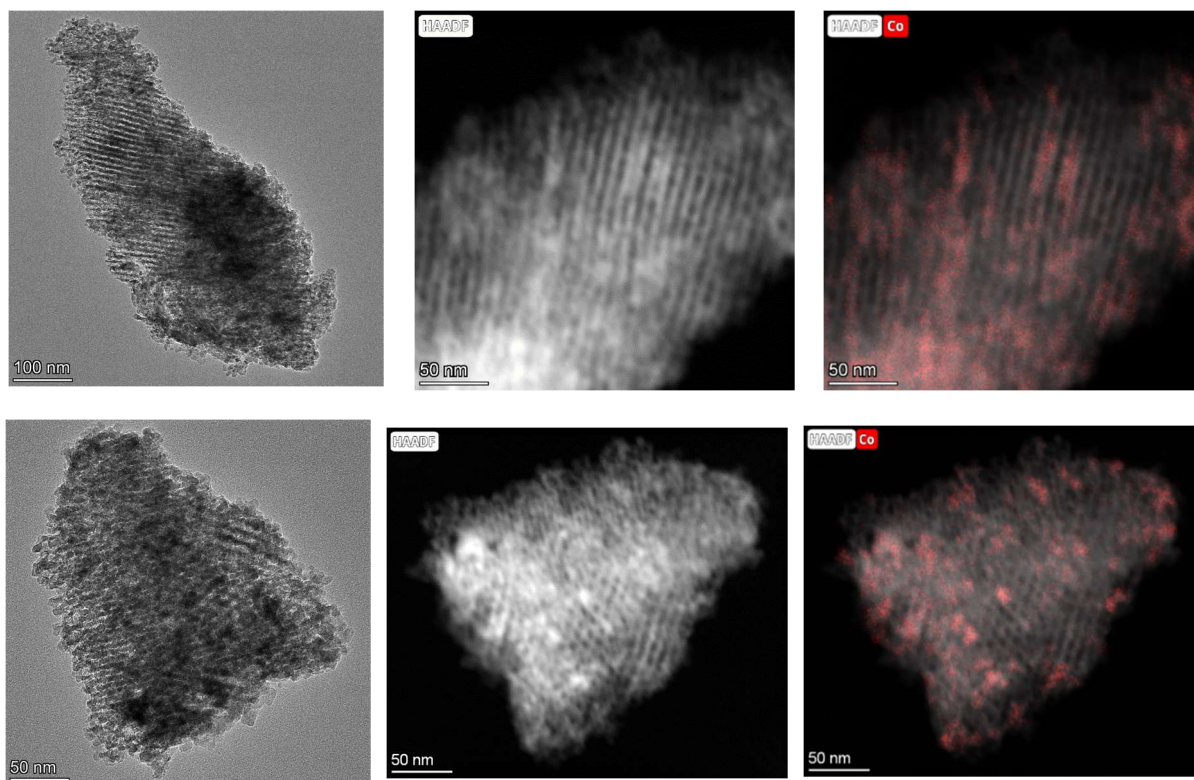


Figure 2. HAADF-STEM images of the Co/TiO₂-380 catalyst

Acknowledgments

Authors acknowledge the financial support through grant PID2020-119946RB-I00 funded by MCIN/AEI/10.13039/501100011033 and, as appropriate, by “ERDF A way of making Europe”, by the “European Union” or by the “European Union NextGenerationEU/PRTR”. We also thank support from Junta de Andalucía (Consejería de Economía y Conocimiento) through US-1263455 project.

OPERANDO STUDY OF THE FISCHER-TROPSCH REACTION FOR THE PRODUCTION OF HYDROCARBONS ON IRON-POTASSIUM CATALYSTS

R. Blay-Roger¹, L.F. Bobadilla¹, Muhammad Asif Nawaz¹ T. Ramírez-Reina¹, J.A. Odriozola¹

¹ Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla, Av. Américo Vespucio 49, 41092 Sevilla (Spain).
ruben.blay@icmse.csic.es

In recent years, the Fischer-Tropsch reaction has emerged as one of the most interesting alternatives for the green production of fuels. This reaction facilitates the conversion of synthesis gas (H₂ and CO) into hydrocarbons through the use of catalysts that enable carbon coupling. The production of this synthesis gas can be carried out from renewable sources such as biomass, which has sparked industry and societal interest in the process.

The first studies on the process were initiated in 1923, and since then, both the scientific community and the industry have shown great interest in understanding and developing increasingly capable catalysts to promote carbon coupling while trying to control the selectivity of the process to produce one of the planet's most valuable resources, fuel. Recently, the use of synthesis gas streams from biomass or even direct mixtures of carbon dioxide with hydrogen has opened up the possibility of closing a carbon cycle that was previously open. In this sense, the most promising and versatile catalysts are based on iron, whose vast understanding remains a subject of study after a hundred years. The mechanistic study of organic compound production on iron catalysts under working conditions provides crucial information when designing next-generation catalysts capable of operating under more demanding and unfavourable conditions. In this regard, the use of alkali metals as dopants on these catalysts plays a fundamental role in the production of long-chain hydrocarbons, helping to activate both CO and CO₂ and their subsequent coupling.

In this work, we conducted a mechanistic study for the production of hydrocarbons on iron catalysts doped with potassium. The study explored the surface chemistry of two model catalysts, one based on Fe-TiO₂ and the other on FeK-TiO₂, performing *operando* experiments using diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy (DRIFTS) coupled with mass spectrometry (MS) and ultraviolet spectroscopy. The results suggest different hydrocarbon formation mechanisms in both catalysts, showing clear differences between species associated with chain growth (CH₂) and those associated with termination (CH₃). The results obtained through the operating techniques allow for an explanation of the observed products during the reaction, establishing valuable relationships between the products obtained and the observed species.

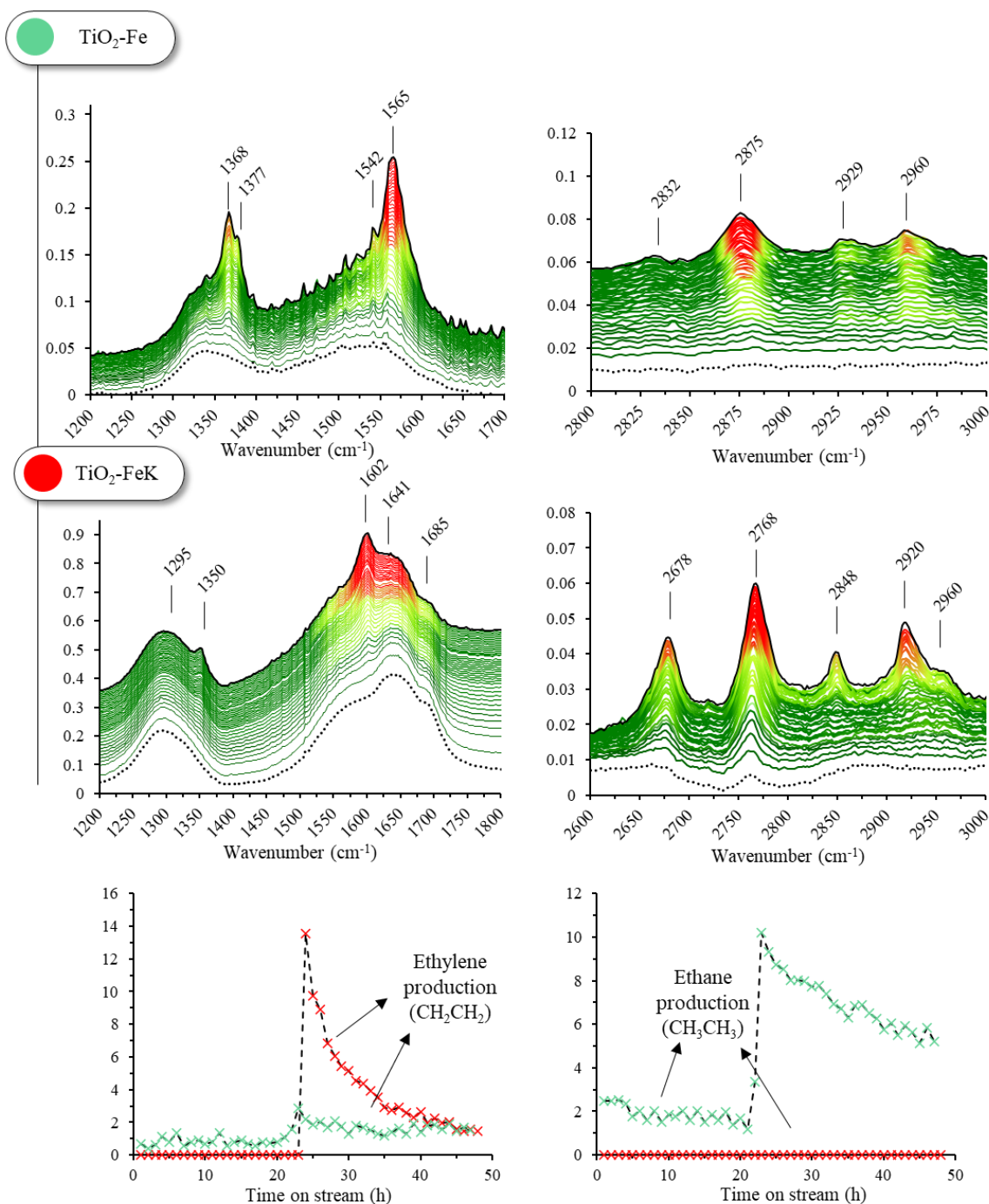


Figure 1. The labels differentiate the spectra associated with the different catalysts, and the color is related to the production graphs. The $\text{TiO}_2\text{-Fe}$ catalyst suggests a ratio of CH_3/CH_2 species closer to unity, indicating a greater formation of species related to chain termination on the catalyst surface. The addition of potassium results in a lower CH_3/CH_2 ratio, suggesting greater production of methylene species and hence increased chain growth. When the production of ethane and ethylene (directly related to these species) is analyzed, the production of ethylene in the catalyst with potassium is much higher than without potassium, while the production of ethane shows an inverse trend throughout the entire studied period.

DESIGN OF SrTiO₃-SUPPORTED COPPER-CERIA SYSTEMS WITH LOW RARE EARTH CONTENT FOR CO-PROX REACTION

C. Mora¹, R. Manzorro¹, J. A. Perez-Omil¹, A. Martínez-Arias², J. J. Calvino¹, A. B. Hungría¹

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

²*Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC, C/Marie Curie, Campus Cantoblanco, 28049 Madrid, Spain
carmen.mora@uca.es*

The current climate situation and undergoing energy crisis are pushing to urgently develop more efficient and cleaner ways of energy production. The harnessing of hydrogen as source of energy by using PEMFCs (Proton-Exchange Membrane Fuel Cells) arises as a promising alternative. However, one of the challenges with room to improve under this technology is the complete removal of remaining CO in the H₂ streams that poisons the Pt/C catalysts in the fuel cell anodes, decreasing the performance of PEMFCs and hindering them from a wider application. Getting rid of CO traces could be overcome by preferential oxidation of CO (CO-PROX) in the presence of a hydrogen rich stream, although this task is not trivial. The development of new catalyst designs that allow obtaining a high CO oxidation without a significant loss of H₂ is still required. At present, one of the most prominent catalysts are those based on the combination of copper and cerium oxides [1]. This remarkable performance of CuO-CeO₂ catalysts for the CO-PROX reaction has been assigned to the strong interactions between copper species and ceria, facilitated by the Cu²⁺/Cu⁺ and Ce⁴⁺/Ce³⁺ pairs redox mechanism, resulting in an enhanced reducibility of the system [2], [3]. However, lanthanides such as cerium have been declared critical raw materials due to the current geopolitical picture and their high cost. Therefore, to pursue a rational use of these elements in catalytic formulations is of primary research interest.

In this context, the aim of this work is the design of new catalytic systems with low concentrations of lanthanide keeping an optimal performance in the CO-PROX reaction. For this purpose, we have focussed our efforts on the design of catalysts based on different supported copper loadings (1, 2 and 5 wt% Cu), by using incipient wetness impregnation method, on small amounts of CeO₂ coherently grown up on nanostructured SrTiO₃ with controlled morphology. The cerium oxide phase, corresponding to loadings of 2, 4 and 8 wt% Ce, equivalent to half-layer (h), monolayer (m) and bilayer (b) respectively, was deposited by microwave-assisted hydrothermal method. The catalytic activity of a sample consisting in 2 wt% Cu deposited on massive CeO₂ nanocubes (2%Cu/CeO₂) has been used as a reference. CO-PROX experiments were carried out by using gas chromatography, with 25 mg of sample and 100 mg of inert SiC placed in a quartz reactor through which a stream, composed of 1%CO, 1.25%O₂, 50%H₂ and He for balance, was constantly circulated at a flow rate of 25mL/min.

CO-PROX experiments (Figure 1(a)) reveal that the optimum copper loading for these systems is 2 wt% Cu, with a clear deleterious effect for high loadings, that is, 5 wt%. On the other hand, comparing the role of nanostructured ceria it is observed that any of the CeO₂-modified samples overcome bare 2%Cu/STO sample. In fact, the addition of small amounts of CeO₂ increases the CO conversion up to values of ca. 95%. It is important to stress that by increasing the CeO₂ loading to the equivalent weight of a bilayer (2%Cu/b-CeO₂/STO),

a performance similar to that observed in the reference sample with massive CeO_2 support is achieved. The different catalytic behaviour of these samples in terms of activity is correlated, among other properties, with their distinct reducibility. Thus, H_2 -TPR results (Figure 1(b)) point out that the addition of small of CeO_2 amount to the bare 2%Cu/STO sample shifts the reduction peak to lower temperatures. Moreover, the left tail of the ceria-modified sample is also pushed to lower temperatures, this meaning that the reduction event starts earlier. 2%Cu/b- CeO_2 /STO profile is close to the one observe in the massive 2%Cu/ CeO_2 . In terms of gaining a deeper understanding of the structure of the prepared catalysts, HAADF-STEM image of 2%Cu/h- CeO_2 /STO sample (Figure 1(c)) verifies the existence of an epitaxial growth between the deposited CeO_2 and the SrTiO_3 substrate. Additionally, XEDS maps (Figure 1(d)) show the presence of highly dispersed copper upon SrTiO_3 surface, being mainly located at the interface between the ceria and the support. This finding strongly support the idea that the existence of a high number of copper-ceria interfacial active sites favours a good performance for the CO-PROX reaction.

With this work it can be concluded that by depositing small amounts of CeO_2 on nanostructured SrTiO_3 supports, which has been demonstrated to show a coherent structural relationship, is a promising way to reduce lanthanides concentration and, at the same time, achieve a high activity in the CO-PROX reaction.

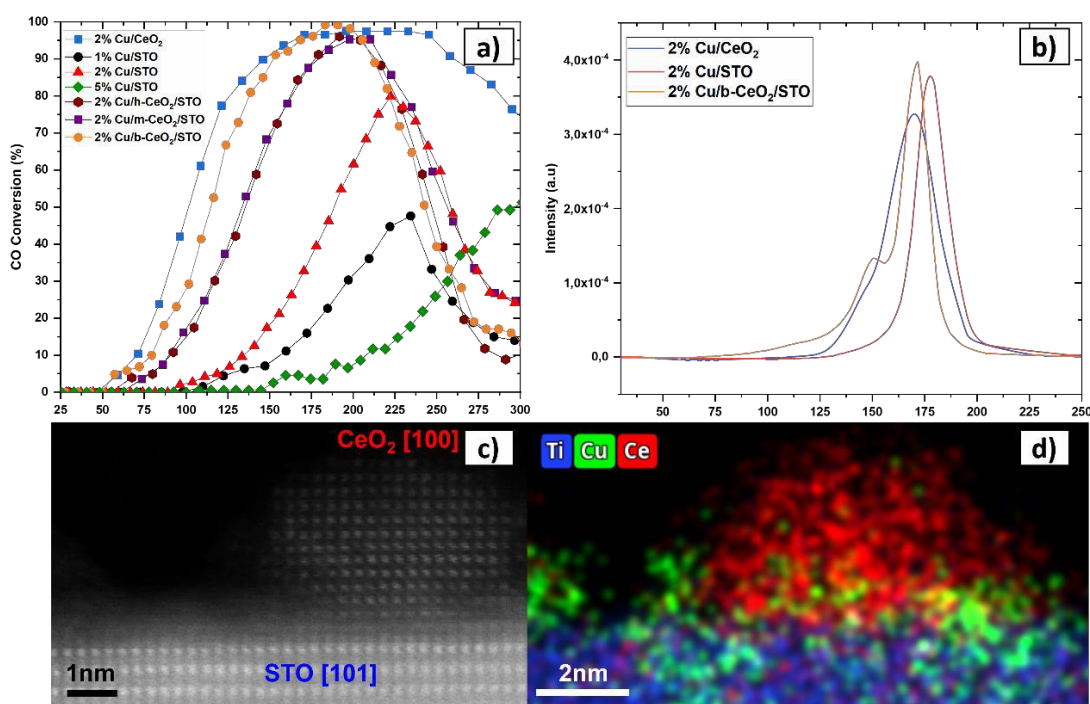


Figure 1. (a) CO conversion rates and (b) H_2 -TPR profiles of copper-ceria based catalysts with different Cu and Ce % wt. (c) HAADF-STEM image and (d) XEDS map of 2%Cu/h- CeO_2 /STO sample.

Acknowledgments.

The authors acknowledge funding from Junta de Andalucía (Grant P20-00968).

[1]W.-W. Wang *et al.*, *ACS Catal.*, vol. 5, n.º 4, pp. 2088-2099, abr. 2015, doi: 10.1021/cs5014909.

[2]C. Papadopoulos *et al.*, *Catal. Today*, vol. 355, pp. 647-653, sep. 2020, doi: 10.1016/j.cattod.2019.06.078.

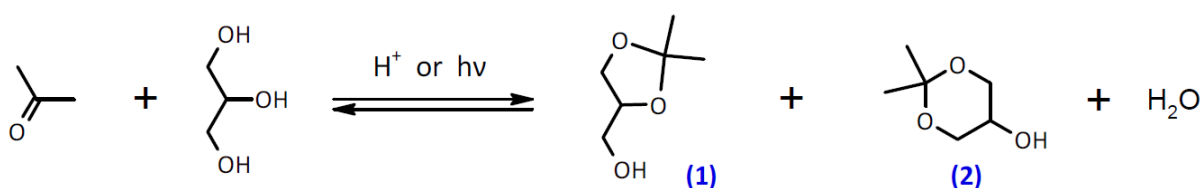
[3]A. Martínez-Arias *et al.*, *Catalysts*, vol. 3, n.º 2, pp. 378-400, abr. 2013, doi: 10.3390/catal3020378.

PRODUCCIÓN FOTOCATALÍTICA DE SOLKETAL CON TiO_2 , CeO_2 Y Bi_2WO_6 : EVALUACIÓN DEL MECANISMO DE REACCIÓN

M. Pérez-Losada, J. Martín-Gómez, F.J. López-Tenllado, J. Hidalgo-Carrillo, R. Estévez, A. Marinas, F.J. Urbano

Departamento de Química Orgánica, Instituto Químico para la Energía y el Medioambiente (IQUEMA),
Universidad de Córdoba, E-14071 Córdoba, España
b42lotef@uco.es

La reacción de acetalización de acetona con glicerol puede conducir a la formación del acetal cíclico de 5 eslabones ((2,2-dimetil-1,3-dioxolan-4-il)metanol, solketal) **(1)** o de 6 eslabones ((2,2-dimetil-1,3-dioxan-5-il)metanol, DMDO) **(2)**, siendo el primero el favorecido termodinámicamente.



El solketal se trata de un líquido de muy baja toxicidad y con múltiples aplicaciones. Uno de sus principales usos es su empleo como disolvente para reemplazar a los disolventes orgánicos volátiles (VOCs) en varias aplicaciones a gran escala, como pinturas, o para la preparación de diversas formulaciones industriales como tintas, productos de limpieza, agentes refrigerantes, sistemas de liberación controlada de fármacos o pesticidas. Además, recientemente se ha descrito su uso como combustible y aditivo para biocombustibles.

La síntesis del solketal se ha llevado a cabo normalmente con catalizadores ácidos, ya sean catalizadores homogéneos, como los ácidos *p*-toluenosulfónico o sulfúrico y utilizando un disolvente orgánico que mejora la miscibilidad, con catalizadores heterogéneos ácidos, también en presencia de un disolvente, e incluso la producción sin disolventes de solketal sobre catalizadores heterogéneos. No obstante, nuestro grupo de investigación describió recientemente una cuarta ruta para la producción de solketal consistente en la fotoacetalización sobre TiO_2 . En este trabajo se optimizaron, mediante diseño factorial, varios parámetros de la reacción, encontrándose que la concentración del catalizador y la relación acetona a glicerol óptimas eran de aproximadamente 2g/L y 11, respectivamente.

El presente trabajo tiene como objetivo profundizar sobre el mecanismo de la reacción de formación de solketal mediante fotoacetalización. Las reacciones fueron llevadas a cabo a temperatura ambiente en un reactor tubular de cuarzo de un volumen total de 10,5 mL que contenía 2,5 mL de una suspensión del fotocatalizador (2 g/L) en una mezcla de acetona/glicerol (11:1 mol/mol), un porcentaje de O_2 en la fase gaseosa del 0 al 40%, y cantidades sub-estequiométricas de *p*-benzoquinona (BQ) (relación molar BQ/glicerol en el rango de 0-0,133). La mezcla de reacción fue irradiada con un simulador solar durante un periodo de tiempo de entre 1 y 16 horas. El catalizador de TiO_2 empleado fue el comercial P25 Evonik, mientras que el CeO_2 (precursor $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$) y el Bi_2WO_6 (precursores Na_2WO_4 y BiNO_3) fueron sintetizados mediante un método hidrotermal a una temperatura de 180 °C y 160 °C, respectivamente. Estos catalizadores fueron caracterizados mediante difracción de rayos X, espectroscopía UV-visible y Raman. Los productos de reacción se analizaron por GC-FID, utilizando N,N-dimetilformamida como estándar interno.

Los resultados preliminares indicaron que la reacción no tenía lugar en ausencia de oxígeno, lo que sugeriría la formación de especies de radicalarias de oxígeno, como el radical superóxido O_2^- . Este radical se formaría tras la interacción del O_2 presente con un e^- de la banda de conducción del TiO_2 tras la absorción de un fotón (e_{CB}). Está descrito en la bibliografía que la *p*-benzoquinona es un secuestrador del radical superóxido, por lo que se realizaron ensayos en presencia de oxígeno y BQ para confirmar que la BQ era capaz de inhibir la reacción al impedir la proliferación del radical superóxido, lo que sería una prueba indirecta de su participación en el proceso. Curiosamente (Fig. 1.A), la BQ inhibió parcialmente la conversión a solketal cuando se añadió a bajas concentraciones (relaciones BQ/Glicerol <0.05), mientras que para relaciones BQ/Glicerol superiores a 0,05, la *p*-benzoquinona aumentó el rendimiento de la reacción.

Estos resultados parecen sugerir que, a bajas concentraciones, la *p*-benzoquinona sí que reacciona con el radical O_2^- formado previamente por interacción del O_2 con un e_{CB} del TiO_2 , mientras que, a concentraciones mayores de BQ, ésta reaccionaría con los electrones generados por la luz en el semiconductor (e_{CB}) y un H , produciendo *p*-benzosemiquinona (BSQ). La BSQ reaccionaría posteriormente con el O_2 para producir el radical O_2^- y regenerar *p*-benzoquinona, que quedaría lista para un nuevo ciclo catalítico. Mediante este mecanismo, la BQ actuaría como un fotosensibilizador, facilitando la formación de radicales O_2^- y, por tanto, justificaría el aumento de la conversión de solketal a altas concentraciones de BQ. Actualmente se están llevando a cabo estudios adicionales para identificar posibles intermedios radicalicos (mediante EPR) y así aportar luz sobre el mecanismo de la reacción.

Por otro lado, también se probaron CeO_2 y Bi_2WO_6 como fotocatalizadores, obteniéndose las curvas cinéticas que se recogen en la Fig. 1.B. El CeO_2 muestra la actividad catalítica más baja, debido probablemente a su mayor valor de band gap (3.31 eV) y, por tanto, es el que menor fracción de luz incidente es capaz de aprovechar. Por el contrario, el Bi_2WO_6 en presencia de *p*-benzoquinona muestra una alta actividad, incluso superior a la del P25 a bajos tiempos de reacción. Esta elevada actividad del Bi_2WO_6 se puede asociar a su menor valor de band gap (2.81 eV), que le permite extender la absorción a la región del visible.

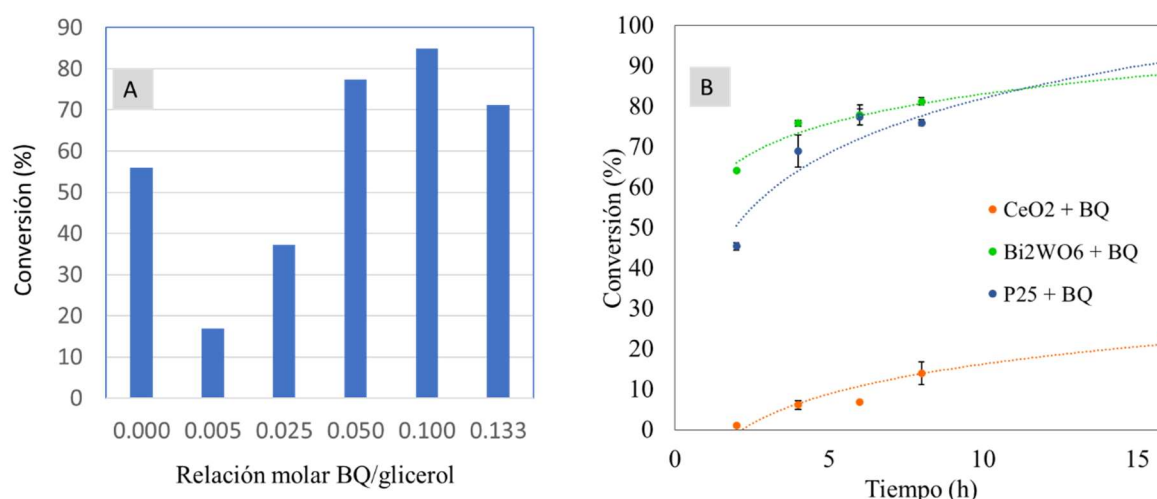


Figura 1. A) Efecto del contenido en benzoquinona (BQ) en la conversión del glicerol a acetales. B) Influencia del catalizador para una relación molar glicerol/BQ 0.05.

Agradecimientos – Ministerio de Ciencia e Innovación MCIN/AEI/10.13039/501100011033 (PID2019-104953RB-I00 y TED2021-132224B-I00) y Unión Europea "NextGenerationEU/PRTR" Junta de Andalucía – Proyectos de Excelencia – Ref. P1 -RT-4 22 y Fondos FEDER.

1 J. Hidalgo-Carrillo, R. C. Estévez-Toledano, F. J. López-Tenllado, F. M. Bautista, F. J. Urbano, A. Marinas, J. Tai an Inst. Chem. Eng., 2021, 125, 297–303.

HIDROPIRÓLISIS/DESHALOGENACIÓN CATALÍTICA DE RESIDUOS PLÁSTICOS: OPTIMIZACIÓN DEL SISTEMA DE REACCIÓN

L. Amodio^{1,2}, J. Lopez^{1,2}, H. Hernando¹, A. Souza¹, P. Pizarro^{1,2}, D. Serrano^{1,2}

1 Unidad de Procesos Termoquímicos, Instituto IMDEA Energía, Móstoles (Madrid)

2 Grupo de Ingeniería Química y Ambiental, ESCET, Universidad Rey Juan Carlos, Móstoles (Madrid)

lidia.amodio@imdea.org

El rápido crecimiento en el consumo de aparatos eléctricos y electrónicos, combinado con su corto ciclo de vida, ha derivado en un aumento drástico de los residuos generados tras su uso (RAEE). El reciclado de RAEE se ha convertido, por ello, en un reto a afrontar para contribuir a los objetivos de economía circular. La mayor dificultad reside en que este tipo de residuos están constituidos por una amplia variedad de materiales: metales, vidrio, plásticos, etc. Además, los RAEE pueden contener compuestos halogenados, principalmente clorados y bromados (PVC, agentes plastificantes y retardantes de llama), que representan un riesgo para la salud y el medio ambiente si no se gestionan de forma adecuada.

En los últimos años la pirólisis e hidropirólisis han adquirido especial relevancia como alternativas para el procesado de residuos plásticos, con el fin de evitar su acumulación en vertederos o su incineración¹. En dichos procesos, el residuo plástico es degradado térmicamente en atmósfera libre de oxígeno (pirólisis) o en presencia de hidrógeno (hidropirólisis, HP), generando una fracción sólida (char), una corriente mayoritaria líquida (aceite) y gases. Cuando el residuo plástico pirolizado tiene un alto contenido en halógenos, una parte considerable de éstos se trasfiere a los aceites generados, por lo que no son aptos para su uso como combustibles o como precursores de productos químicos comerciales, siendo necesarios tratamientos de purificación posteriores. Una de las vías de tratamiento de los aceites de pirólisis es la hidrodeshalogenación catalítica (HDH), donde un catalizador específico promueve la ruptura de enlaces carbono-halógeno en presencia de hidrógeno².

En este contexto, el presente trabajo se centra en el acoplamiento de los procesos de HP y HDH en fase vapor para la valorización de un residuo real del sector RAEE, utilizando un catalizador comercial de Pd/Al₂O₃ (5% en peso de Pd). Este acoplamiento representaría una ventaja en términos energéticos y económicos, permitiendo hidrodeshalogenar directamente los productos de pirólisis. Para ello, se han evaluado dos configuraciones de reactor de lecho fijo: de flujo descendente (FD) y de flujo ascendente (FA). Ambos sistemas constan de una primera zona donde tiene lugar la pirólisis térmica del residuo a 550 °C, y una segunda zona donde se localiza el catalizador, a 450 o 350°C, respectivamente. La mayor temperatura en la configuración FD se debe a que valores inferiores producen problemas de condensación de los vapores de pirólisis sobre el lecho catalítico, fenómeno que no ocurre en el sistema FA. Se ha estudiado también el efecto de coalimentar H₂ durante la pirólisis y de la presión (1 bar y 5 barg), con el fin de encontrar las condiciones óptimas en términos del grado de deshalogenación y de la calidad del aceite.

La caracterización de la muestra de residuo de partida (Tabla 1) indica que consiste en una mezcla compleja de polímeros, además de contener un 7,6% (p/p) de materia inorgánica (cenizas) y más de 2000 ppm de halógenos (Cl y Br).

En ambos sistemas de reacción más del 70 % del residuo plástico se convierte en aceite. A pesar del bajo rendimiento másico a char (12-20% p/p), gran parte de los halógenos permanecen en dicha fracción (90%, aprox., del total inicial), lo que se atribuye a la presencia de metales en su composición (ej.: Ti, Mg, Al, Ca, Na) que pueden catalizar reacciones de deshalogenación y actuar como trampas de los compuestos halogenados así liberados.

Tabla 1. Caracterización del residuo de partida

Volátiles:	88,6 [% p/p]	Composición elemental		Contenido en halógenos	
Carbono fijo:	4,7 [% p/p]	C:	77,3 [% p/p]	Cl	1178 [ppm]
Cenizas:	7,6 [% p/p]	H:	8,1 [% p/p]	Br:	891 [ppm]
Polímeros:	ABS/PS/PP/PA	N:	4,9 [% p/p]	Halógenos totales:	0,21 [% p/p]
	PMMA/EVA/PC	O:	2,1 [% p/p]		

Respecto al aceite de pirólisis, el sistema de flujo ascendente permite obtener un menor contenido de halógenos, tal como se muestra en la Figura 1. La coalimentación de H₂ en el gas portador (hidropirólisis) a presión de 5 barg (NC-N₂/H₂-5barg) también reduce el contenido en halógenos respecto a la operación a 1 bar. Pero el mayor grado de deshalogenación se logra al acoplar el catalizador, llegando a eliminar el 85 % de los halógenos respecto al aceite térmico con la configuración FA a 1 bar. El papel del catalizador se ve aún más potenciado al aumentar la presión (CAT-N₂/H₂-5bar), alcanzando un 91 % de deshalogenación, con una total eliminación del bromo, nuevamente con el sistema FA.

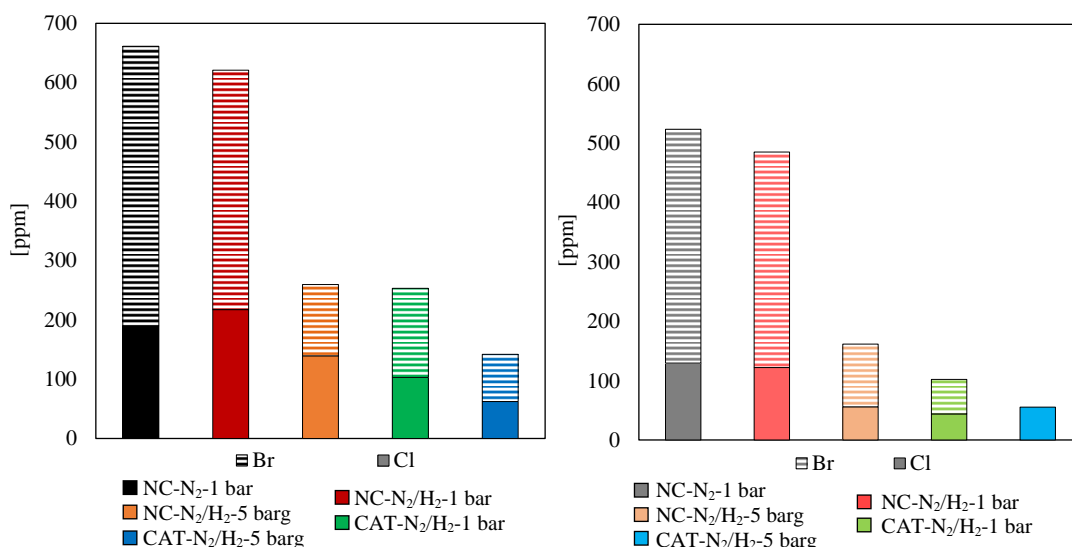


Figura 1. Contenido en halógenos del aceite producido en las reacciones térmicas (NC) y catalíticas (CAT) en flujo descendente (A) y ascendente (B), y grado de deshalogenación respecto al aceite de la reacción térmica FD (barra negra).

La composición molecular de los aceites se analizó mediante GC-MS, encontrándose que los compuestos mayoritarios son hidrocarburos monoaromáticos, de interés tanto para el uso como combustibles como para la recuperación de productos químicos de valor añadido. Los resultados demuestran que es posible acoplar los procesos de hidropirólisis e hidrodeshalogenación, potenciando la capacidad deshalogenante del catalizador a presiones moderadas, logrando obtener aceites con 55 ppm de cloro, y total eliminación de bromo para la configuración de flujo ascendente.

Agradecimientos

Los autores agradecen la financiación recibida en los proyectos NONTOX (HORIZON 2020, Unión Europea), y HUB+MADRID+CIRCULAR (Comunidad de Madrid y Fund-FEDER)

Referencias

1. Ardolino, F., Cardamone, G. F. & Arena, U. How to enhance the environmental sustainability of WEEE plastics management: An LCA study. *Waste Manag.* **135**, 347–359 (2021).
2. Menini, C., Park, C., Shin, E. J., Tavoularis, G. & Keane, M. A. Catalytic hydrodehalogenation as a detoxification methodology. *Catal. Today* **62**, 355–366 (2000).

CATALIZADORES BASADOS EN ÓXIDO DE VANADIO PARA LA PRODUCCIÓN DE ÁCIDO FÓRMICO A PARTIR DE GLUCOSA

D. Álvarez, M.I. Domínguez, M. Martínez, S. Ivanova, M.A. Centeno

Instituto de Ciencias de Materiales de Sevilla, Centro mixto CSIC- Universidad de Sevilla, Avda. Américo Vespucio 49, 41092 Sevilla, España
debora.alvarez@icmse.csic.es

En la actualidad, el hidrógeno se perfila como una de las alternativas energéticas más interesantes para el futuro, ya que ofrece una alta densidad energética y una combustión limpia. Sin embargo, su uso práctico se ve obstaculizado por el elevado costo y complejidad del almacenamiento y transporte. En este sentido, el ácido fórmico emerge como una de las opciones más viables como portador de hidrógeno, dado que su producción a partir de residuos de biomasa lo hace una alternativa económicamente atractiva y amigable con el medio ambiente. Por ello, en el presente trabajo se buscó evaluar la capacidad para producir ácido fórmico de catalizadores con distinto valor de monocapa teórica de óxido de vanadio (entre 0,2 y 2,8) soportado sobre óxido de titanio. Los materiales fueron preparados mediante impregnación húmeda y calcinados a 450 °C durante 16 horas. Como sustrato se utilizó glucosa como molécula modelo para representar la biomasa.

Todos los catalizadores de V_2O_5/TiO_2 sintetizados fueron capaces de producir ácido fórmico como el producto principal en la fase líquida. Los rendimientos más altos de ácido fórmico, que alcanzaron hasta el 45 %, se lograron cuando la reacción se llevó a cabo a 150 °C y 30 bar de O_2 durante 150 minutos. Los resultados, Figura 1, indican que el catalizador exhibió el mejor rendimiento cuando la carga de vanadio estaba cerca de la monocapa teórica, lo que sugiere que las especies de vanadio que interactúan directamente con el soporte son más activas. La identificación de las especies de vanadio presentes en cada catalizador se realizó mediante XPS, H₂-TPR, Raman, UV-Vis y, DRX. Además, se realizó un estudio cinético con el catalizador más prometedor a conversiones más bajas (reacción a 100 °C). Los resultados de este estudio (Figura 2) mostraron que la formación de productos gaseosos aumenta con el tiempo en reacción, obteniéndose un resultado particularmente interesante después de cuatro horas, con una selectividad casi completa hacia ácido fórmico.

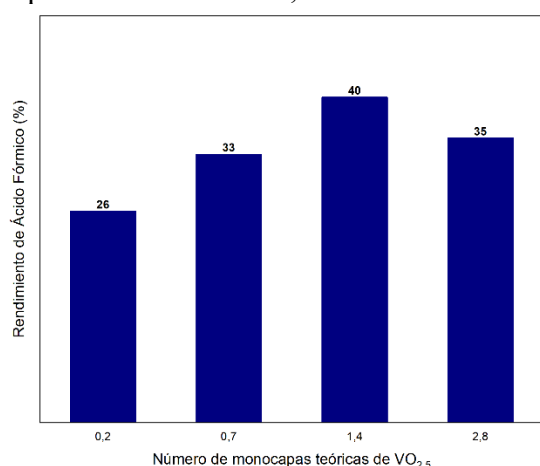


Figura 1. Producción de ácido fórmico con respecto a la carga de vanadio.

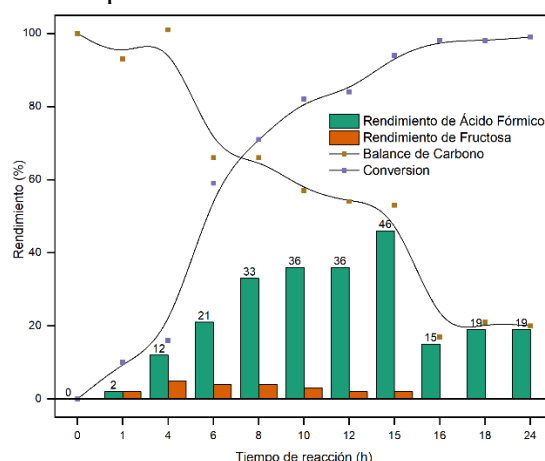


Figura 2. Estudio cinético con 1,4 MLV_2O_5/TiO_2 a 100 °C.

Agradecimientos

La financiación con la que se llevó a cabo este estudio fue otorgada por el Ministerio Español de Ciencia e Innovación. (MCIN/AEI/10.13039/501100011033/ FEDER una manera de hacer Europa), Proyecto PID2020-113809RB-C32.

CATALIZADORES SOLUBLES Y REUTILIZABLES CON ACIDEZ BRØNSTED Y LEWIS PARA LA PRODUCCION DE HIDROXIMETILFURFURAL

I. S. Omodolor¹, S. Kalidindi¹, S. A. Walz¹, N. O. Ofole¹, M. R. Coleman¹, R. Gogar¹, S. Viamajala¹, M. López Granados², F. Candian Firmino Marcos³, A. C. Alba-Rubio^{1,3}

¹ *Department of Chemical Engineering, The University of Toledo, Toledo, OH 43606 (USA)*

² *Grupo de Energía y Química Sostenibles (EQS), Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (ICP-CSIC), Cantoblanco, 28049 Madrid (España)*

³ *Department of Chemical and Biomolecular Engineering, Clemson University, Clemson, SC 29634 (USA)*
aalbaru@clemson.edu

El ácido poliestirensulfónico (PSSA) combina las ventajas de la catálisis homogénea y heterogénea. PSSA es soluble en disolventes polares, lo que hace que todos sus centros activos sean accesibles. Además, a diferencia de los catalizadores heterogéneos, este posee la ventaja de que no puede desactivarse por depósitos carbonosos. Al mismo tiempo, este catalizador polimérico, debido a su alto peso molecular, puede recuperarse por ultrafiltración para ser reutilizado. PSSA ha mostrado ser activo en reacciones que requieren acidez Brønsted, como la hidrólisis de polietileno tereftalato (PET) [1] o la producción de biodiésel a partir de aceites vegetales [2]. Recientemente, hemos añadido una segunda funcionalidad al PSSA a través de la incorporación de AlCl_3 para obtener catalizadores solubles y reutilizables con acidez Brønsted y Lewis (PSSA- AlCl_3). Estos catalizadores demostraron ser activos en la producción de hidroximetilfurfural (HMF) desde glucosa [3] e incluso desde almidón de patata, ya que son capaces de llevar a cabo la hidrólisis del almidón, isomerización de glucosa a fructosa, y la deshidratación de fructosa a HMF en el mismo reactor (**Figura 1**). El hidroximetilfurfural se considera una molécula plataforma ya que puede usarse como precursor de otros productos importantes como el ácido adípico para la industria del nylon o el ácido furandicarboxílico (FDCA) para la producción de polietileno furanoato (PEF) como alternativa renovable al PET.

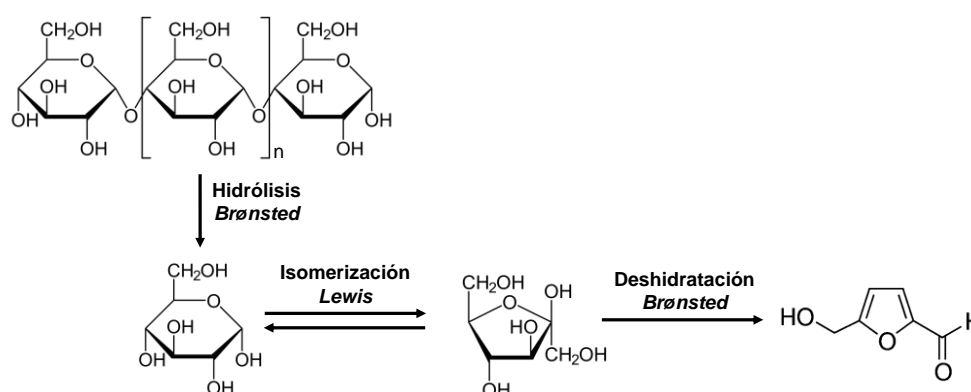


Figura 1. Producción de hidroximetilfurfural (HMF) desde almidón de patata con catalizadores PSSA- AlCl_3 .

En primer lugar, se preparó una serie de catalizadores PSSA- AlCl_3 con distintas relaciones H^+/Al en medio alcohólico (**Figura 2**). Estos catalizadores se caracterizaron por valoración ácido-base, análisis químico, análisis termogravimétrico, y espectroscopía de infrarrojos. Después, se evaluó su actividad catalítica en la producción de HMF desde glucosa. El mejor catalizador fue aquel con una relación $\text{H}^+/\text{Al} = 4$ debido a su óptimo contenido de centros

ácidos Brønsted y Lewis y su solubilidad en el medio de reacción. Este catalizador mostró resultados similares a una mezcla física de H_2SO_4 y AlCl_3 (catalizadores homogéneos) con la ventaja de que este catalizador se puede reutilizar sin aparente pérdida de actividad (**Figura 3**).

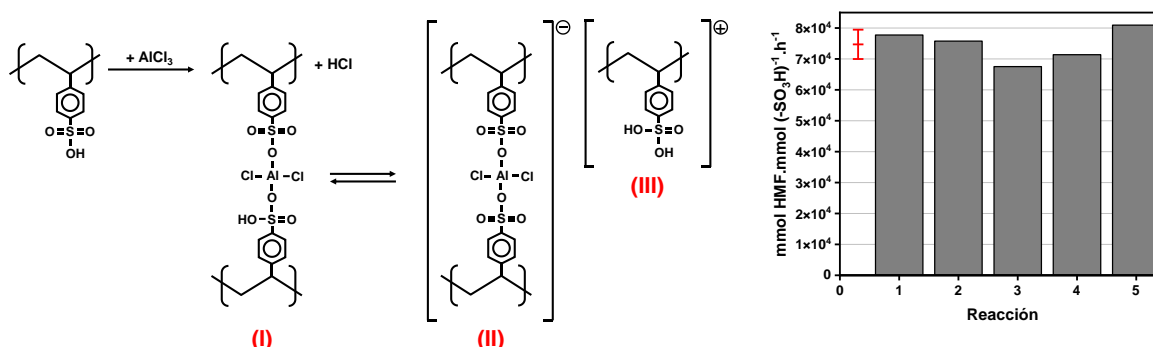


Figura 2. Incorporación de AlCl_3 por entrecruzamiento de cadenas de PSSA para formar tres estructuras en equilibrio. Reproducido de la referencia [3] con permiso de la Royal Society of Chemistry.

Figura 3. Reutilización del catalizador PSSA- AlCl_3 con $\text{H}^+/\text{Al} = 4$ en la producción de HMF desde 20% glucosa en agua, $150\text{ }^\circ\text{C}$, 1 h. Reproducido de la referencia [3] con permiso de la Royal Society of Chemistry.

A continuación, se estudió el efecto del peso molecular de PSSA (70, 200, y 1000 kDa) en la síntesis de catalizadores PSSA- AlCl_3 y su actividad catalítica, y se concluyó que no había diferencia entre ellos. Sin embargo, se observó que el disolvente jugaba un papel importante en la solubilidad del catalizador polimérico y su actividad. Después, el catalizador más prometedor (PSSA- AlCl_3 con $\text{H}^+/\text{Al} = 4$) se estudió en la producción de HMF desde almidón de patata, alcanzando un 50% de conversión de glucosa (asumiendo completa hidrólisis de almidón) y un rendimiento a HMF de 30% después de 2 horas de reacción. Esta investigación se completó con un análisis tecnoeconómico, del que se obtuvo un mínimo precio de venta de $\$1.94/\text{kg}$ HMF desde glucosa y $\$2.05/\text{kg}$ HMF si se parte de almidón de patata. Finalmente, un análisis de sensibilidad de los distintos parámetros mostró que pequeños cambios en el proceso y en el coste de la materia prima podrían resultar en una reducción importante de los costes de producción.

Agradecimientos

Los autores agradecen The University of Toledo y Rocket Fuel Fund por los fondos recibidos para el desarrollo de este proyecto.

- [1] H. Abedsoltan, I. S. Omodolor, A. C. Alba-Rubio, M. R. Coleman, *Polymer* 222 (2021) 123620.
- [2] M. López Granados, A. C. Alba-Rubio, I. Sádaba, R. Mariscal, I. Mateos-Aparicio, A. Heras, *Green Chem.* 13 (11) (2011) 3203-3212.
- [3] I. S. Omodolor, S. Kalidindi, S. A. Walz, M. R. Coleman, R. Gogar, S. Viamajala, M. López Granados, A. C. Alba-Rubio, *Catal. Sci. Technol.* 13 (2023) 132-146.

SÍNTESIS DE CATALIZADORES BIFUNCIONALES A PARTIR DE RESINAS ÁCIDAS DE INTERCAMBIO IÓNICO PARA LA PRODUCCIÓN DE METIL-ISO-BUTIL-CETONA EN UNA SOLA ETAPA

E. Canadell, J. H. Badia, R. Soto, E. Ramírez, R. Bringué, C. Fité, M. Iborra, J. Tejero

*Departamento de Ingeniería Química y Química Analítica, Universitat de Barcelona, Barcelona, España
rogerbringué@ub.edu*

Introducción

La síntesis de metil-isobutil-cetona (MIBC) a partir de acetona es un proceso compuesto por tres etapas de reacción en serie: en primer lugar, mediante condensación aldólica, se obtiene alcohol de diacetona; seguidamente, la molécula se deshidrata para dar óxido de mesitilo y, finalmente, se produce una hidrogenación para obtener MIBC [1,2] (Figura 1).

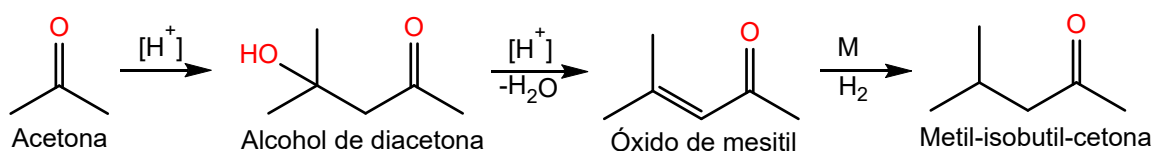


Figure 1. Red de reacciones estudiadas donde M corresponde al metal estudiado

Este proceso multietapa requiere típicamente catalizadores ácidos para la condensación y la deshidratación y catalizadores metálicos para la hidrogenación. Con catalizadores bifuncionales que incorporen ambos tipos de centros catalíticos, las tres etapas en serie pueden llevarse a cabo en un único reactor. Las resinas ácidas de intercambio iónico como Amberlyst™ CH28 (ACH28), que incorporan grupos sulfónicos y partículas de paladio en su estructura, han mostrado excelentes resultados en rendimiento y selectividad operando en condiciones moderadas de reacción (150 °C y 20 bar) [1,3]. El presente trabajo propone añadir metales nobles (Pd y Ru) y no nobles (Cu) a resinas de intercambio iónico de diferente estructura que inicialmente solo tienen centros activos ácidos, como son Amberlyst™ 15 (A15), de estructura macrorreticulada, y Dowex 50Wx2 (Dow2), de estructura microporosa, y evaluar los posibles efectos de la morfología en la selectividad y rendimiento hacia el MIBC.

Experimental/ Metodología

Los catalizadores se prepararon por intercambio iónico simple, mediante contacto directo de la resina con una solución acuosa de la sal metálica correspondiente durante 4 días a temperatura ambiente. Se obtuvieron catalizadores con un 1 % en peso del metal de interés [4]. Para la evaluación de la actividad catalítica, en cada experimento se cargaron 40 g de acetona y 2 gramos del catalizador bifuncional seco en forma no reducida a un reactor discontinuo agitado de 100 mL de volumen. La temperatura se fijó en 120°C y la velocidad de agitación en 300 rpm. La presión se mantuvo constante con hidrógeno a 30 bar. Después de un tiempo de reacción fijado (típicamente, 4 horas), se analizó la mezcla final por cromatografía de gases.

Resultados y discusión

En los diferentes experimentos se cuantificaron los diferentes compuestos de la red de reacciones (Figura 1). No se detectó cantidad significativa del alcohol de diacetona en

ningún análisis. En la Tabla 1 se presentan los distintos resultados experimentales. Se observa que los catalizadores dopados con Pd fueron los más activos en cuanto a conversión de acetona. De ellos, Dow2-1%Pd alcanzó el mayor rendimiento (36,8 %), similar al obtenido con la resina comercial ACH28.

Tabla 1. Resultados experimentales (120 °C, 30 bar, 300 rpm, carga de catalizador 5 %, t = 4 h).

Catalyst	X _{acetona} [%]	S _{MIBC} [%]	Y _{MIBC} [%]	ICP-MS ^a [Metal %peso]	TON ^b [mol acetona reaccionados/ mol Metal]
A15-1%Pd	30,9	100,0	30,9	0,95	1190
Dow2-1%Pd	36,8	100,0	36,8	0,89	1500
A15-1%Ru	15,1	39,2	5,9	—	527 ^c
Dow2-1%Ru	16,4	27,2	4,46	—	571 ^c
A15-1%Cu	10,3	9,8	1,0	0,91	244
Dow2-1%Cu	16,1	5,3	0,9	0,92	385
ACH28 (Pd)	35,2	100,0	35,2	0,70	1839

^a Valor determinado por espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente, en los Centros Científicos y Tecnológicos de la Universidad de Barcelona.
^b Valores calculados a partir de la cantidad real de metal en el catalizador
^c Valores calculados a partir de la cantidad nominal de metal en el catalizador

Comparando los diferentes metales, los metales nobles (Pd, Ru) alcanzaron un mayor rendimiento hacia MIBC que los metales no nobles (Cu). También, el Pd es más activo que el Ru. No se observó pérdida de metal en ninguno de los catalizadores dopados con Pd, mientras que en los catalizadores dopados con Cu su carga disminuyó notablemente (por encima del 80 %). La capacidad ácida de las resinas no varió tras la reacción, por lo que no se perdieron centros activos ácidos. Respecto la estructura de los catalizadores, las resinas microporosas (Dow2) presentaron una mayor conversión de acetona que las resinas macroreticuladas (A15), mientras que la selectividad hacia MIBC fue ligeramente superior en el caso de las macroreticuladas (A15).

References

- [1] Talwalkar, S.; Mahajani, S. Synthesis of Methyl Isobutyl Ketone from Acetone over Metal-Doped Ion Exchange Resin Catalyst. *Appl. Catal. A Gen.* 2006, 302, 140-148
- [2] Liguori, F.; Oldani, C.; Capozzoli, L.; Calisi, N.; Barbaro, P. Liquid-Phase Synthesis of Methyl Isobutyl Ketone over Bifunctional Heterogeneous Catalysts Comprising Cross-Linked Perfluorinated Sulfonic Acid Aquivon Polymers and Supported Pd Nanoparticles. *Appl. Catal. A Gen.* 2021, 610, 117957.
- [3] Trejo, J.A.; Tate, J.; Martenak, D.; Huby, F.; Baxter, S.M.; Schultz, A.K.; Olsen, R.J. State of the Art Bifunctional Hydrogenation Heterogeneous Polymeric Catalyst. *Top. Catal.* 2010, 53, 1156–1162, doi:10.1007/s11244-010-9553-1.

[K]Sn-Al-USY: CATALYTIC PERFORMANCE AND STABILITY IN THE CONTINUOUS TRANSFORMATION OF GLUCOSE INTO METHYL LACTATE

J.M. Jimenez-Martin¹, M. Montaña¹, A. Orozco-Saumell², M. Linares¹, M. Lopez Granados², A. Garcia¹, J. Iglesias¹

¹*Chemical and Environmental Engineering Group. URJC. Tulipan S/N. Mostoles. 28933. Madrid. Spain*

²*Sustainable Energy and Chemistry Group. ICP-CSIC. Marie Curie 2, Cantoblanco. Madrid. Spain.*
jose.jimenez@urjc.es

Introduction

The pressing issue associated with the extensive use of plastics and the huge amount of waste associated to current consumption models is motivating the development of new polymeric materials, not only obtained from biobased sources, but also biodegradable. Polylactic acid (PLA) is an interesting alternative for the substitution of conventional plastics, however the industrially available production method based on fermentative pathways produces a high waste to product ratio. Therefore, the development of a chemo catalytic process to produce biobased PLA is also attracting the attention of scientists and plastic industry. Production of alkyl lactates is an interesting option to produce lactic acid monomers. Sn-containing zeolites have demonstrated a good activity in the transformation of carbohydrates [1], and the modification of those materials with alkali ions have shown to improve the selectivity in this transformation [2], however, it is still needed to inquire in the stability and long-term performance in order to ensure the viability to transfer those catalytic technologies to large scale production. In this work we present the results from the evaluation of the catalytic performance of a Sn-containing zeolite ([K]Sn-Al-USY) in the continuous transformation of glucose into methyl lactate, and the use of several strategies to enhance catalyst stability.

Experimental

[K]Sn-Al-USY was prepared by treating a commercial zeolite (CBV 712) with a nitric acid solution (10M; 20 mL·g⁻¹_{zeolite}; 1h; twice). Then, the zeolite was contacted with SnCl₄ in dichloromethane solution (1.68·10⁻⁴ mol SnCl₄·g⁻¹_{zeolite}; 40 ml·g⁻¹_{zeolite}) using triethylamine as grafting agent, under reflux conditions and inert atmosphere. After calcination at 550°C (6h), the zeolite was ion exchanged with a KCl aqueous solution (0.5M; 100 mL·g⁻¹_{zeolite}) and subsequently calcined at 550°C (6h) prior to the evaluation of its catalytic performance. Catalytic tests were performed in a fixed bed continuous flow reactor, using a catalyst loading of 0.5g, and operating at 150°C. Feed stream comprised a 4wt% glucose solution in CH₃OH:H₂O (96:4;wt:wt) feeding at a flow rate of 0.05 ml·min⁻¹. The spent catalyst was subjected to regeneration consisting of a calcination in air (100 mL/min) at 550°C. The reaction media was analyzed by gas chromatography using a CP WAX 52-CB column.

Results and discussion

Figure 1A depicts the results achieved in the continuous transformation of methanolic solutions of glucose into methyl lactate (blue) accounts for 50% of the starting glucose, whereas another 10% correspond to C2 and C4 products –Glycolaldehyde dimethylacetal, 1,1,2-trimethoxyethane, methyl vinyl glycolate– (orange). However, those values drastically decreased to less than a half of the initial values during the first 50 hours on stream. This drop was accompanied with a progressive increase in the formation of hydrolytic products – HMF, MMF, methyl levulinate– as the time progresses. After the first 200h of time on stream, catalyst regeneration was attempted by calcination in air at 550°C. The production of methyl lactate was partially recovered (30% yield), but the production of products derived from hydrolytic pathways was not reduced. On the contrary these increased progressively in the next 150 hours, while methyl lactate production dropped to 20%. Aiming to enhance the production of the target lactate, we increased the operation temperature to 170°C. A slight

improvement in product yields was observed, but productivity dropped again, probably because catalyst deactivation causes were present. Obtained results suggest the existence of two deactivation mechanisms taking place at the same time, deposition of organic compounds, that can be reverted with calcination, and the loss of potassium ions from the catalyst. Since catalyst was prepared through ion exchange with potassium chloride to reduce Bronsted acidity, and the reaction media present water, the appearance of the hydrolytic pathway can be ascribed to the leaching of potassium during operation, which is confirmed by ICP analysis of the spent catalyst. In order to alleviate this deactivation mechanism addition of KCl to the reaction media was tested. Initially 5 mg/kg of KCl was added to the feed stream, as presented in Figure 1B. The results are pretty much the same those obtained in the absence of potassium ions, but the deactivation rate was much slower, and the methyl lactate production was stabilized at 30 %. Besides, and more importantly, the hydrolytic pathway was nearly suppressed during operation. After 150 hours the catalyst was regenerated by calcination at 550°C, recovering the initial activity. Continuous operation for 100 additional hours stabilizes the product yield again at 30%, experiencing a similar deactivation rate. After 290 hours, the catalyst was regenerated on more time by calcination and put into operation in the presence of a higher amount of KCl (10 mg/kg). Results suggest a lower deactivation rate, although selectivity for methyl lactate slightly dropped because of promotion of MVG and TME production.

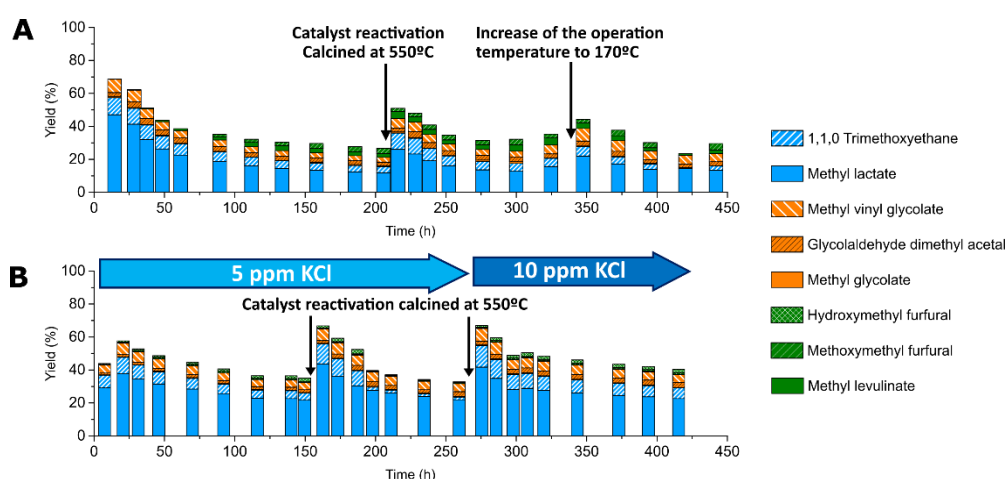


Figure 1. Catalytic activity of the studied Sn-containing zeolite. A) Product distribution obtained for more than 400 h of continuous operation and one regeneration cycle. B) Product distribution obtained with the addition of KCl to the feed stream, and two regeneration cycles. Operation conditions: 150°C; 4wt% Glucose CH₃OH:H₂O (96:4; wt:wt); 0.05ml·min⁻¹

Two deactivation mechanisms were observed in the continuous production of methyl lactate from glucose in the presence of a [K]Sn-Al-USY catalyst, organics deposition and potassium leaching. The addition of low amounts of potassium to the feed stream makes the catalyst more stable and easier to regenerate by calcination.

Acknowledgements

This project has received funding from the Bio Based Industries Joint Undertaking (JU) under the European Union's Horizon 2020 research and innovation program under grant agreement No 101023202, and from the Spanish Ministry of Science and innovation through Cat4BioMon project, (PID2021-1222736OB-C44)

References

- [1] M. Moliner et al., *PNAS*, **2010**, *14*, 6164-6168.
- [2] J.M. Jimenez-Martin et al., *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2022**, *10*, 8885–8896

NANOCRYSTAL MORPHOLOGY AND ASPECT RATIO CONTROL FOR TAILORED ALUMINA CATALYSTS

A. Rielves, T. Ródenas, G. Prieto

*ITQ Instituto de Tecnología Química, Universitat Politècnica de València-Consejo Superior de Investigaciones Científicas (UPV-CSIC), Av. Los Naranjos s/n, 46022 Valencia, Spain
prieto@itq.upv.es*

Aluminum oxide presents, in addition to the thermodynamically stable α -Al₂O₃, various metastable polymorphs. These metastable, or transition, aluminas are widely used in the catalysis field, either as a catalyst itself or as catalyst support [1]. Among these materials, γ -Al₂O₃ is arguably the most often applied owing to its versatility and unique properties in terms of high surface, porosity and surface acidity. It finds direct applications in many processes, i.e. catalytic reforming, hydrocracking, hydrodesulphuration, isomerization, dehydration, oxidation, etc. In addition to γ -Al₂O₃, other transition aluminas obtained by its direct dehydration, such as δ -Al₂O₃ or θ -Al₂O₃, have also become materials of relevant interest due to their higher thermal stability.

Controlling the properties of these materials opens a wide range of possibilities in terms of catalyst design, and to achieve this, it is necessary to focus on their precursors' properties. Boehmite (γ -Al(OH)₃) is an important precursor to different transition aluminas, along a sequence of dehydration/recrystallization steps, as summarized in **Figure 1**. The size and aspect ratio of boehmite nanocrystals may be controlled by modifying the synthesis conditions, allowing the production of materials with different morphologies, porosities, and surface areas [2]. Boehmite phase transformation to γ -Al₂O₃ is a dehydration process that takes place at temperatures above 450°C. In this phase transition, the crystal structure of boehmite is converted to γ -Al₂O₃, generally, while preserving the orientation of the original crystal lattice in the starting oxo-hydroxide. This topotactic transformation is essential to tailoring the properties of γ -Al₂O₃, as required for specific catalytic applications, and it could be highly dependent on the precursor characteristics [3].

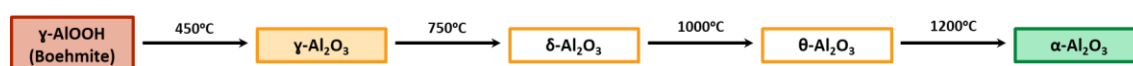


Figure 1. Sequential alumina main solid-state transformation from (pseudo)boehmite oxo-hydroxide.

In this work, we have applied a combination of different synthesis methods together with the use of commercially available materials to obtain boehmite precursors, covering a wide range of crystal morphologies: platelike, rodlike, and wirelike, and studied their transformation along the alumina polymorphs. Self-synthesized boehmite precursors were prepared by Al(OH)₃ precipitation from AlCl₃·6H₂O or Al(NO₃)₃·9H₂O using different precipitant agents such as NH₃(1M), NaOH(1M), or a combination thereof, under different pH-controlled conditions and subsequent hydrothermal treatment inside PTFE-lined Stainless Steel autoclaves at 190°C. After crystallization, the solid was recovered and dried, and the materials were analyzed by XRD and TEM to assess both the boehmite phase purity and average crystallite morphologies as a function of the synthesis conditions. These results are summarized in **Figure 2** and **Figure 3**.

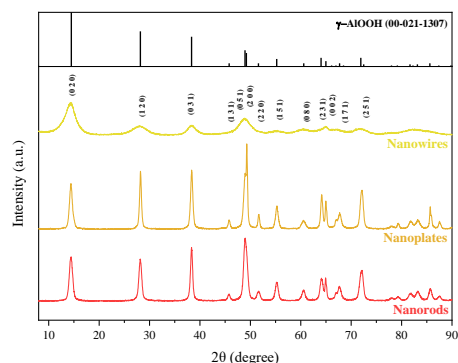


Figure 2. Powder XRD pattern for selected nanocrystalline boehmite with nanowire, nanoplate, and nanorod morphology.

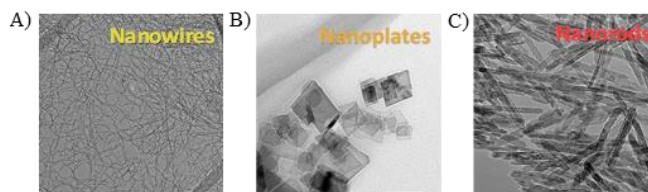


Figure 3. TEM micrographs for boehmite nanocrystals with A) nanowire, B) nanoplate, and C) nanorod morphology. Scale bars = 200nm in A, 100nm in B & C.

As a first step along the way in the boehmite transformation to transition aluminas, we have studied the transformation to γ - Al_2O_3 . This transformation was carried out under stagnant air conditions at 550°C for 4 hours (2°C/min from RT) and it was confirmed by XRD (**Figure 4**). Furthermore, we observed by TEM (**Figure 5**) a topotactic transformation of the boehmite nanocrystals into gamma alumina, indicating that the crystal structure of the precursors was retained during the transformation process.

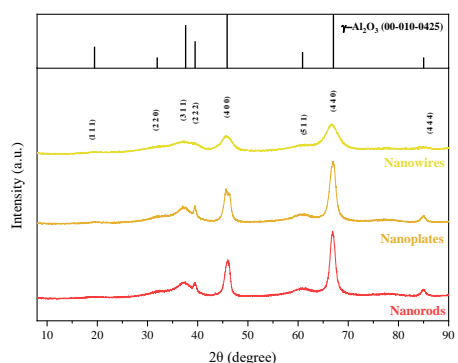


Figure 4. Powder XRD pattern for selected nanocrystalline γ - Al_2O_3 derived from boehmite precursors with nanowire, nanoplate, and nanorod morphology.

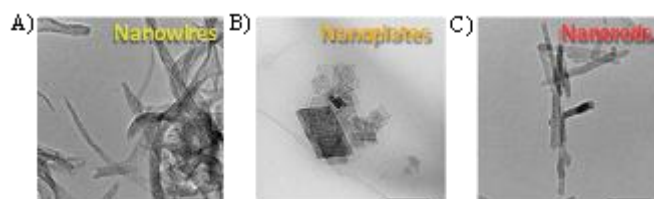


Figure 5. TEM micrographs for γ - Al_2O_3 nanocrystals derived from boehmite precursors with A) nanowire, B) nanoplate, and C) nanorod morphology. Scale bars = 100 nm.

Further quantitative analysis of the powder XRD patterns based on the Debye function enabled to quantitatively correlate the crystal morphology in the boehmite precursors and the transitional alumina products. The complete contribution shall discuss these results and extend them to the further recrystallization into the high-temperature transitional δ - Al_2O_3 . The results are important to rationalize the apparent crystal shape memory which is essential to control the nanomorphology and catalytic properties of transitional aluminas.

Acknowledgments

The authors acknowledge BASF SE for supporting their fundamental research efforts in the area of catalysis.

References

- [1] G. Busca, *Catalysis Today*, 2014, 226, 2-13.
- [2] R. Réocreux, É. Girel, P. Clabaut, A. Tuel, M. Besson, A. Chaumonnot, A. Cabiach, P. Sautet & C. Michel, *Nature Communications*, 2019, 10, 3139.
- [3] S. J. Wilson, *Journal of Solid State Chemistry*, 1979, 30, 247-255.

HYDROTHERMAL SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF Cu-MnO_x CATALYSTS FOR CO OXIDATION: EFFECT OF Cu:Mn MOLAR RATIO ON THEIR STRUCTURE AND CATALYTIC ACTIVITY

H. Pan,^{1,2} X. Chen,¹ C. López,³ J. Martínez-López,⁴ E. Bu,¹ Y. Han¹, J.M. Rodríguez-Izquierdo¹, J.J. Delgado¹

¹ Departamento de Ciencia de los Materiales, Ingeniería Metalúrgica y Química Inorgánica, Universidad de Cádiz, Campus Río San Pedro, Puerto Real (Cádiz), E-11510, Spain

² Henan Key Laboratory of Industrial Microbial Resources and Fermentation Technology. College of Biological and Chemical Engineering, Nanyang Institute of Technology, Nanyang 473004, P.R. China

³ Departamento de Química Inorgánica, Universidad de Sevilla, Sevilla, Spain

⁴ Departamento de Ciencias de la Tierra, Universidad de Cádiz, Campus Río San Pedro, Puerto Real, Cádiz, E-11510, Spain

juanjose.delgado@uca.es

Carbon monoxide (CO) is a highly toxic gas that is colorless, odorless, and tasteless. When inhaled, it easily combines with hemoglobin, leading to hypoxic injury, neurological damage, and even fatalities [1]. The petrochemical industry and the incomplete oxidation of carbon-containing compounds are the primary sources of CO emissions. To mitigate its effects, it is important to fully oxidize CO to carbon dioxide using atmospheric oxygen at low temperatures. Moreover, CO oxidation is widely accepted as a model reaction in heterogeneous catalysis due to its simplicity, with only two reactants and one product [1]. Consequently, CO oxidation has been extensively studied over many different catalysts, including Hopcalite, spinels, cryptomelane, perovskites and noble metal catalysts [2]. Carbon monoxide (CO) removal is one of the most studied reaction in catalysis due to the high toxicity of this gas and because it is accepted as a model reaction [1]. Some of the commercially available catalyst are based on CuMn₂O₄ spinel and their activity is normally attributed to the flexibility of the Cu⁺/Cu²⁺ and Mn³⁺/Mn⁴⁺ couples, which improve their redox properties and activate the CO molecule [2].

Here we present comprehensive study on the synthesis of Cu-MnO_x catalysts using a one-pot hydrothermal method followed by a calcination step. The catalysts were synthesized by using an aqueous solution of KMnO₄ and Cu(NO₃)₂ and ethanol as the reducing agent. The autoclave was heated to 100°C for 12 hours [3]. The samples were dried overnight and then calcined at 500°C for 6 hours. The catalytic tests were performed using 50 mg of catalyst diluted with 100 mg of SiC, with a total flow rate of 100 mL/min and a gas composition of 1 vol.% CO, 0.6 vol.% O₂, and 98.4 vol.%. These catalysts were thoroughly characterized using techniques such as X-ray diffraction (XRD), X-ray fluorescence (XRF), N₂ physisorption, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), temperature programmed desorption and reduction (TPD and TPR), and advanced transmission electron microscopy (TEM).

Our results revealed that the Cu:Mn molar ratio of the precursors, Cu(NO₃)₂ and KMnO₄, had a significant impact on the crystalline structure and morphology of the synthesized samples. A Cu-doped cryptomelane with a nanorod morphology was observed when the Cu:Mn molar ratio was 0.05. Conversely, a mixture of Cu-doped cryptomelane nanorods, Mn₂O₃, and Cu_{1.5}Mn_{1.5}O₄ spinel nanoparticles was formed at molar ratios of 0.1 and 0.25. As it can be deduced from figure 1.A, the addition of Cu improves the catalytic activity, following this order: 0.25Cu-MnO_x ≈ 0.1Cu-MnO_x > 0.05 Cu-MnO_x > cryptomelane.

As shown in Figure 1C and B, the addition of Cu also generates the presence of the Mn and Cu with different oxidation states as it was proven by EELS experiments. The effect of the redox properties and the coexistence of the manganese and copper with different oxidation states will be discussed. Additionally, a good correlation was found between the catalytic performance and reducibility of the catalysts under CO atmosphere that can be related to the ability of the samples to activate the CO molecule. The high reducibility of the sample even at room temperature suggest that the CO oxidation over the synthesized Cu-MnO_x catalysts may follow a Mars van Krevelen model. Stability tests show that Cu-doped catalyst shows a relatively severe deactivation, although it is mainly linked to the Cu-doped Mn₂O₃ and cryptomelane phase, while pure cryptomelane and Cu_{1.5}Mn_{1.5}O₄ exhibit an excellent stability under real operation conditions.

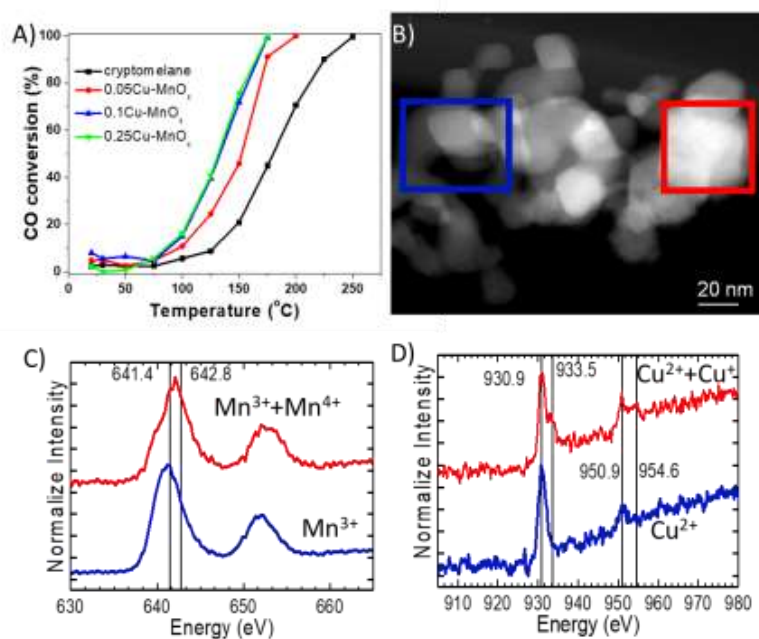


Figure 1. Catalytic performance of the samples (A), HAADF image where the EELS experiment were performed (B), Mn-L_{2,3} edge (C) and Cu-L_{2,3} (D) of the marked areas.

Acknowledgements – This work has been supported by Ministry of Science, Innovation and Universities of Spain with project reference number of PID2020-113809RB-C33.

References

- [1] H.J. Freund et al., *Angew. Chemie - Int. Ed.* 50 (2011) 10064–10094.
- [2] G.J. Hutchings et al., *Appl. Catal. A Gen.* 166 (1998) 143–152.
- [3] H. Pan et al., *Catalysis Today*, 418, 114085.

HIDROGENACIÓN DE 1-CLORO-4-NITROBENCENO SOBRE CARBONES ACTIVADOS. EFECTO DE LOS GRUPOS OXIGENADOS SUPERFICIALES

E.S. Duran-Urbe, E. V. Ramos-Fernández, A. Sepúlveda-Escribano

*Laboratorio de Materiales Avanzados. Departamento de Química Inorgánica – Instituto Universitario de Materiales de Alicante, Universidad de Alicante, Apartado 99. E- 03080 Alicante. España
asepul@ua.es*

Las anilinas son compuestos importantes en la industria debido a que se usan como intermediarias en la producción de productos químicos de alto valor añadido, como fármacos, polímeros, etc.. Las anilinas se suelen obtener mediante la reducción de nitrocompuestos, que puede ser llevada a cabo de forma química, electroquímica o catalítica. Dentro de estos métodos, la reducción catalítica de nitroarenos es la ruta de síntesis más interesante para la producción de anilinas, debido a que es un método económico, ambientalmente sostenible y con una alta eficiencia atómica.

Entre los materiales empleados como catalizadores para esta reacción están los basados en metales nobles soportados; no obstante, son costosos y poco selectivos. Por lo tanto, recientemente se ha planteado el desarrollo de catalizadores más económicos y que empleen elementos abundantes, como el Ni o el Co, o incluso catalizadores libres de metales.

Los materiales basados en carbón son candidatos idóneos para su uso como catalizadores libres de metales en diferentes reacciones. Esto se debe a su bajo coste, poca toxicidad y fácil control de sus propiedades. Así, su química superficial puede ser modificada fácilmente mediante la introducción de heteroátomos como el nitrógeno, boro, oxígeno o fósforo. Este dopado con heteroátomos ha mostrado ser eficaz para modificar propiedades como hidrofobicidad, resistencia a la oxidación, conductividad eléctrica, etc. Entre los carbones dopados empleados para la hidrogenación de nitroarenos destacan los dopados con N, que están siendo ampliamente estudiados en la literatura. No obstante, el estudio de carbones dopados con oxígeno es escaso a pesar de que, por ejemplo, han mostrado ser activos en reacciones de reducción de C=C cuando se usa hidracina como agente reductor.

En este trabajo se ha propuesto la modificación de un carbón activado de bajo contenido en cenizas (RGC30) para la reducción catalítica de 1-cloro-4-nitrobenceno usando hidracina como agente reductor. Se han usado dos rutas; la primera consistió en la oxidación del carbón con H₂O₂ con el fin de aumentar el contenido en grupos oxigenados de carácter ácido (ROX). El segundo método consistió en someter el carbón inicial a un tratamiento térmico en O₂ al 5 % en He a 420 °C, con el fin de obtener un carbón con grupos superficiales de carácter mayoritariamente básico (RO₂_10H).

Mediante estudios de XPS se observó un incremento en el contenido de O en los carbones, pasando de un ~2 at.% del RGC30 a un ~8% y ~10% en el ROX y el RO₂_10H, respectivamente. Además, en conjunto con DTP (**ver fig. 1**) se observó que el carbón RO₂_10H no tenía presencia de grupos tipo ácido carboxílico; no obstante, sí se pudo observar la presencia de lactonas, y anhídridos junto con grupos básicos como éter y quinonas. Por otro lado, el carbón ROX mostró una amplia gama de grupos funcionales, desde ácidos carboxílicos hasta quinonas. Además, las propiedades texturales de los carbones mostraron ser similares, independientemente del método de oxidación utilizado.

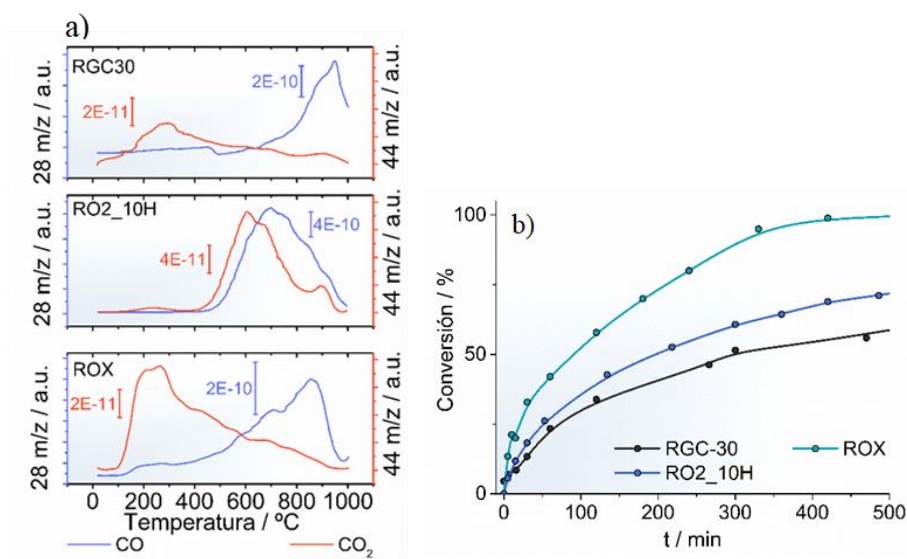


Figura 1. a) DTP para los carbones antes y después del tratamiento de oxidación, **b)** oxidación catalítica de 1-cloro-4-nitrobenceno para los carbones antes y después del tratamiento de oxidación.

Al evaluar la actividad catalítica en la hidrogenación de 1-cloro-4-nitrobenceno, usando hidracina como agente reductor, se observó que independientemente del tratamiento de oxidación utilizado se obtiene una selectividad del 100% para la cloro-anilina. No obstante, el método de oxidación afecta la actividad catalítica. El catalizador ROX es el que mostró una mayor conversión después de 7 h de reacción, a pesar de tener menos contenido total de oxígeno y de ser un catalizador más ácido. Por otro lado, el catalizador ROX se trató térmicamente a 300, 500, 650 y 900 °C con el analizar mejor el efecto de los grupos oxigenados. Pudo observarse que todos los grupos poseen cierta actividad catalítica. No obstante, los grupos carbonilo y quinona mostraron mayor influencia en la actividad (ver fig 2).

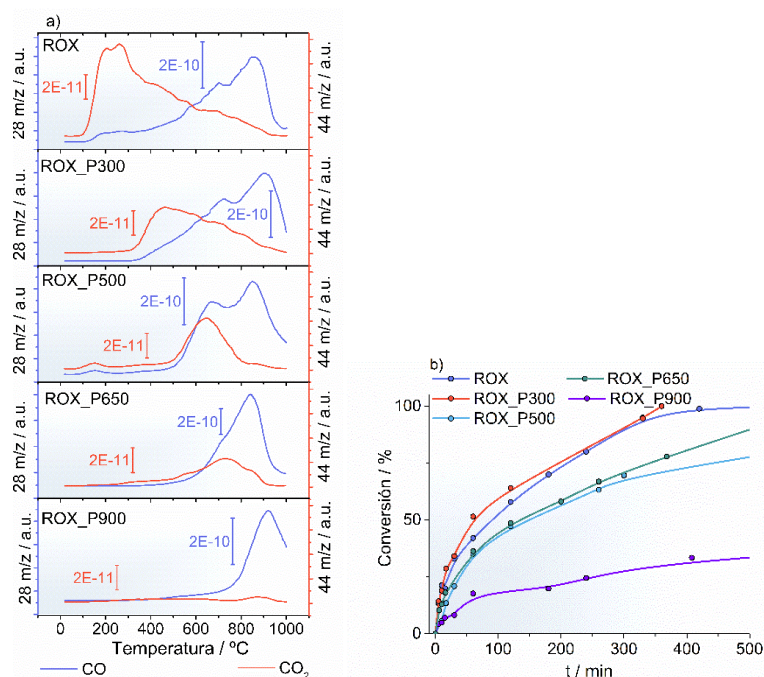


Figura.2 a) DTP para la muestra ROX tratada a diferentes temperaturas en inerte, **b)** hidrogenación catalítica de 1-cloro-4-nitrobenceno con la muestra ROX tratada a diferentes temperaturas en atmósfera inerte.

IMPRESIÓN DIRECTA DE PELÍCULAS FINAS DE TiO₂ DOPADA CON Cu_xO PARA LA DESCOMPOSICIÓN FOTOCATALÍTICA DE AGUA

**J. Chávez-Caiza^{1*}, M. Navlani-García¹, Liubov Belova², Cláudio M. Lousada²,
Á. Berenguer-Murcia¹, D. Cazorla-Amorós¹**

¹ Instituto de Materiales y Departamento de Química Inorgánica, Universidad de Alicante, Ap. 99, E-03080

Alicante, España

² Department of materials science and engineering, KTH Royal Institute of Technology, SE-100 44

Stockholm, Sweden

jonny.chavez@ua.es

1. Introducción

En la actualidad, se buscan alternativas renovables respetuosas con el medio ambiente para evitar el aumento en la concentración de los gases de efecto invernadero que contribuyen al calentamiento global. Hoy en día, existe una gran preocupación a nivel mundial debido al cambio climático, que ha despertado un gran interés en la comunidad científica. Actualmente se han venido desarrollando métodos de producción y almacenamiento de energía ambientalmente sostenibles. Entre estos, utilizar hidrógeno como un vector energético (el llamado hoy en día "Hidrógeno verde") [1-2], es una de las opciones que se están promocionando con mayor intensidad en la UE. En este sentido, la descomposición del agua en sus componentes elementales por irradiación con luz y empleando un catalizador (es decir, la separación fotocatalítica del agua) es una candidata ideal para futuros sistemas de producción de hidrógeno. El dióxido de titanio en polvo (TiO₂) es uno de los catalizadores más ampliamente estudiados. Posee un intervalo de energía prohibida (band gap o E_g) de 3.2 eV, por lo que su absorción de luz visible es muy limitada. Se han dedicado esfuerzos sustanciales al desarrollo de fotocatalizadores novedosos basados en TiO₂ con absorción de luz visible mejorada modificando su composición [3], junto con nuevas técnicas de preparación de catalizadores que pueden incorporarse en nuevas arquitecturas de reactores [4].

El objetivo del presente trabajo es preparar una serie de fotocatalizadores basados en la impresión directa por inyección de tinta de suspensiones de nanopartículas de TiO₂ en sustratos transparentes, su posterior modificación para incorporar distintas especies de Cu_xO y la aplicación de los materiales resultantes en la reacción de descomposición fotocatalítica del agua.

2. Experimental y Metodología

Las muestras utilizadas en este estudio se prepararon mediante impresión directa por inyección de tinta de suspensiones de nanopartículas de TiO₂ en sustratos de vidrio. Se han preparado películas delgadas con diferentes espesores, aplicando para ello el procedimiento de impresión con etapas sucesivas de impresión [5]. Algunas de las películas de TiO₂ resultantes se doparon posteriormente con Cu_xO mediante la impregnación con una disolución de Cu(NO₃)₂ seguida de un tratamiento con NaBH₄. Las muestras se colocaron en un reactor de cuarzo que contenía una mezcla de 7 mL de agua y 1 mL de etanol. El reactor se selló con un septum de goma y la muestra se irradió durante 6 h con una lámpara de Hg. El gas se analizó con un espectrómetro de masas después de 6 h de reacción.

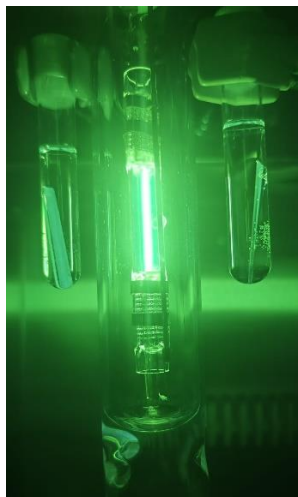


Figura 1. Imagen del reactor fotocatalítico para el análisis de películas delgadas con $\text{Cu}_x\text{O-TiO}_2$

3. Resultados y Discusión

Los resultados obtenidos de la actividad fotocatalítica de los materiales estudiados pone de manifiesto que la preparación de fotocatalizadores estructurados en forma de película delgada de TiO_2 mejoró significativamente la actividad de los materiales hacia la reacción de disociación del H_2O con respecto a las muestras en polvo. Además, se ha observado también que la incorporación de Cu_xO en los fotocatalizadores, resultó en una mejora muy significativa de la actividad de los materiales, consiguiéndose resultados muy prometedores. Para una película delgada preparada con 3 capas de TiO_2 se obtienen $0.382 \mu\text{mol}$ de H_2 , y con la incorporación de Cu se obtiene $0.980 \mu\text{mol}$ mejorando hasta dos veces la producción de hidrogeno.

Agradecimientos

Los autores agradecen a la Generalitat Valenciana (CIPROM/2021/70) y al proyecto PID2021-123079OB-I00 financiado por el MCIN/ AEI/10.13039/501100011033/ y por FEDER Una manera de hacer Europa. M. Navlani-García agradece al MCIN/AEI/10.13039/501100011033 y a la Unión Europea «NextGenerationEU» /PRTR» por el contrato Ramón y Cajal (RYC2021-034199-I). Liubov Belov agradece al Swedish Research Council por la financiación recibida.

Referencias

- [1] Sazali, N. *Int. J. Hydrog. Energy*. **2020**, 45, 18753-18771
- [2] Yang Dong, Z.; Yang, J.; Yu, L.; Daiyan, R.; Amal, R. *Int. J. Hydrog. Energy*. **2022**, 47, 728-734
- [3] Fernández-Catalá, J.; Navlani-García, M.; Verma, P.; Berenguer-Murcia, Á.; Mori, K.; Kuwahara, Y.; Yamashita, H.; Cazorla-Amorós, D.; *Catal. Today* **2021**, 364, 182-189
- [4] Fernández-Catalá, J.; Navlani-García, M.; Berenguer-Murcia, Á.; Cazorla-Amorós, D. *J. CO₂ Util.* **2021**, 54, 101796
- [5] Singh, V; Lousada, C. M.; Jonsson, M.; Belova, L. M. *ChemPhotoChem* **2022**, 6, e202100212

SÍNTESIS DE NANOTUBOS DE CARBONO DOPADOS CON N Y Fe A PARTIR DEL RASPÓN DEL VINO PARA LA REACCIÓN DE REDUCCIÓN DE OXÍGENO

C. Ortega Redondo¹, B. Aghabarari², J. Cebollada¹, J. Agúndez¹, M.V. Martínez-Huerta¹

¹ *Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC, Marie Curie 2, 28049, Madrid, España*

² *Nanotechnology and Advanced Materials Department, Materials and Energy Research Center (MERC), Karaj, Iran*

cristina.ortega@csic.es

En España la industria vinícola genera aproximadamente 4 millones de toneladas por año de residuos, donde un 12% corresponde al raspón. El raspón presenta un elevado contenido en humedad, y junto con los nutrientes que contiene da lugar al crecimiento de bacterias y a la emisión de gases de efecto invernadero, por lo que su destino final suele ser vertedero o incineración [1]. Con el objetivo de promover la economía circular, se pretende reutilizar el raspón mediante la elaboración de nanoestructuras de carbono para obtener electrocatalizadores activos con aplicación en pilas de combustible de membrana alcalina (AMFC). Las reacciones que tienen lugar en las pilas de combustible son la evolución de hidrógeno (HER) en el ánodo y la reducción de oxígeno (ORR) en el cátodo. La ORR presenta una cinética compleja, que necesita catalizadores basados en Pt cuando el electrolito es ácido. Sin embargo, debido a la escasez y alto coste de dicho metal es posible sustituirlo por materiales de carbono y metales de transición más abundantes cuando el electrolito es alcalino [2]. En los últimos años se ha visto que los materiales que presentan estructuras del tipo metal de transición-nitrógeno-carbón pueden mejorar la estructura electrónica del electrocatalizador, optimizar la adsorción de intermedios de reacción y mejorar el proceso electroquímico del oxígeno [3].

En el presente estudio se ha valorizado el residuo del raspón de la uva mediante un método de síntesis sencillo y económico como es la carbonización hidrotérmal (HTC) lo que permite la carbonización directa de la biomasa húmeda sin necesidad de etapas de secado. Para ello, se utilizó urea y dicianidamida como precursores de N, y nitrato de hierro como precursor de Fe. La síntesis de los catalizadores se llevó a cabo mediante un tratamiento de carbonización hidrotérmal seguido de una pirólisis. Se obtuvieron tres catalizadores variando el contenido de urea (5, 10) y sometiendo a los dos a un lavado en ácido (L) seguido de una segunda pirólisis. Se preparó otro catalizador en las mismas condiciones, pero sin hierro (U10L).

Los catalizadores sintetizados se caracterizaron electroquímica mediante una celda de tres electrodos en NaOH 0.1M, y fisicoquímicamente mediante Análisis Químico Elemental, Difracción de Rayos X, Absorción/Desorción de N₂ a 77K, Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).

En la **Figura 1** se muestran los resultados obtenidos para la reacción de reducción de oxígeno. Comparando FeU10 y FeU10 L se concluye que la adición de una etapa extra de lavado junto con una segunda pirólisis ayuda a mejorar la actividad de la ORR pasando de un potencial de inicio de 0,91V a 0,94V, respectivamente, junto con un aumento de la densidad de corriente límite. Comparando con U10 L se observa que la adición de Fe es determinante para el buen funcionamiento de la ORR, aumentando en 0,11V el potencial de

inicio y $1,58 \text{ mA cm}^{-2}$ la densidad de corriente límite. Finalmente, un descenso del contenido de urea mejora la actividad del catalizador obteniendo un potencial de inicio de $0,95 \text{ V}$ cercano al catalizador comercial Pt-C 20%, y con una pendiente de Tafel de 64 mV/dec .

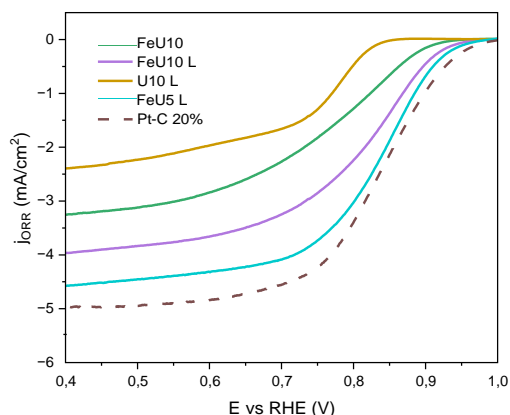


Figura 1. Curva de polarización y porcentaje de H_2O_2 de la reacción de reducción de oxígeno a 1600 rpm en NaOH 0.1M .

Imágenes TEM del catalizador FeU10L muestran la formación de nanotubos de carbón (**Figura 2A**) junto con una morfología altamente porosa tipo panel de abeja observada por SEM (**Figura 2B**).

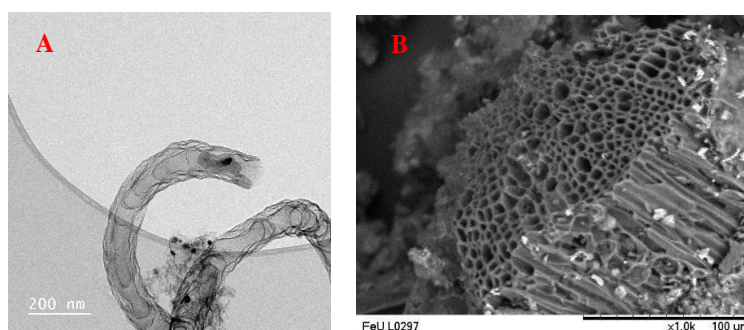


Figura 2. Imágenes del TEM (A) y SEM (B) del catalizador FeU10 L

Se puede concluir que, usando un método de síntesis sencillo y sostenible, se ha podido valorizar residuos provenientes del procesado del vino en electrocatalizadores de bajo coste y altamente activos en la reacción de reducción de oxígeno.

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 PID2020-115848RB-C22, y el proyecto del Programa iCOOP-2020 del CSIC COOPB20558.

Referencias

- [1] Guardia, L.; Suárez, L.; Querejeta, N.; Pevida, C.; Centeno, T.A. **2018**. DOI:10.1016/j.jclepro.2018.05.085.
- [2] Hao Yu, E; Wang, X.; Krewer, U.; Lid, L.; Scott, K. **2011**, DOI:10.1039/c2ee02552c
- [3] Wang, Y.; Duan, D.; Ma, J.; Gao, W.; Peng, H.; Huang, P.; Lin, X.; Xu, F.; Sun, L. **2019**, DOI: 10.1016/j.ijhydene.2019.10.100

ELUCIDATING THE PROMOTIONAL EFFECT OF IRON IN HIGHLY DISPERSED Pt-Fe CATALYST FOR THE NON-OXIDATIVE DEHYDROGENATION OF ISOBUTANE

**A. Rodriguez-Gomez^{1,2}, S. Ould-Chikh,¹ W. Henao,² G. Agostini,³ G. Prieto²,
J. Gascon¹**

¹King Abdullah University of Science and Technology, KAUST Catalysis Center, Thuwal, Saudi Arabia,

²Instituto de Tecnología Química, UPV-CSIC, Valencia, ³ALBA Synchrotron Light Source, Barcelona.
arodgom@itq.upv.es; alberto.rodriguezgomez@kaust.edu.sa

Introduction. Since the early 1990s, platinum and chromium based catalysts have been the most commercialized in the non-oxidative dehydrogenation of C₃-C₄ paraffins by on-purpose technologies (UOP Oleflex/Lummus Catofin). Concretely, the Oleflex catalyst contains ca. 0.3 wt.% of Pt supported on alumina and promoted with Sn and alkaline metals [1]. The temperatures to which the catalytic converter is subjected lead to the sintering of the active phase (platinum) and coking. This depresses catalytic activity in few hours, requiring a complex regeneration process which involves coke gasification and metal re-dispersion with a oxygen/chlorine stream [2,3]. Several alternatives have been proposed to modify the physicochemical properties of Pt in order to improve its stability and selectivity in the dehydrogenation of light paraffins. Among them, the suitability of Fe as an additive has been highlighted due to its influence on the electronic properties of Pt, with a shift of the d-band center towards the Fermi level, weakening the adsorption of alkenes and avoiding further transformations [4]. In this work, we have studied a series of Pt-Fe (Pt<<Fe) catalysts supported on highly ordered mesoporous silica for the non-oxidative dehydrogenation of isobutane. The high specific surface area of mesostructured silica allowed a high dispersion of the supported bimetallic phase thus generating small clusters/nanoparticles containing atomically dispersed platinum within a metallic iron matrix under reaction conditions, resulting in a highly active, selective and stable catalyst for several hours.

Experimental. (i) Catalyst preparation: a series of Pt-Fe bimetallic catalysts were prepared by ultrasound-assisted co-impregnation of the metal precursors (H₂PtCl₆ + Fe(NO₃)₃) on a mesostructured SBA-15 support for different metal loadings and Pt/Fe ratios (Pt<<<Fe), dried at 110 °C for 16 h and calcined in a muffle for 3 h at 550 °C. (ii) Characterization: as-prepared catalysts were analyzed by XRD, TPR and Electron Tomography. Next, pre-reduced catalytic systems (4% H₂/Ar, 600 °C) were characterized by STEM-HAADF+EDS mapping and XAS to determine the chemical environment of Pt on the FeO_x/SBA-15 matrix. (iii) Catalytic studies: the sized catalysts (150-250 μm) were tested in the non-oxidative dehydrogenation of isobutane at atmospheric pressure (P_{iC₄H₁₀}=0.05 MPa) in a tubular quartz reactor (Ø=8 mm) in fixed-bed mode at 550 °C. Recyclability tests were carried out by subjecting the spent catalyst to consecutive reaction-regeneration cycles (regeneration conditions: 2% O₂ stream, heating ramp=2 °C·min⁻¹).

Results and discussion. Structural characterization of the calcined catalysts showed the preferential presence of the hematite phase (XRD) within the mesoporous channels of SBA-15 (Tomography). TPR profiles

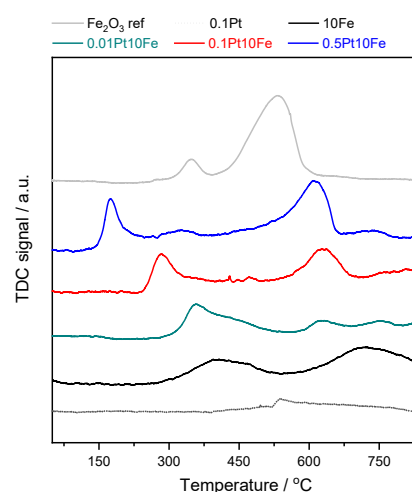


Figure 1. TPR profiles of the as-prepared xPtFe/SBA-15 catalysts.

suggested the formation of bimetallic Pt-Fe phases at low temperature (see Figure 1) as well as hardly reducible iron silicates, specially at lower Pt/Fe atomic ratios whose quantitative contribution is indicated by the lower H₂ consumption values shown in Table 1. TEM confirmed the high dispersion of the pre-reduced Fe phase in the bimetallic systems (<5 nm particles) and the homogeneous distribution of Pt (see Figure 2a) which appears to be atomically dispersed within an Fe matrix (see XAS analysis in Figure 2b). These characteristics seem to be responsible for its high activity ($X_{iC_4H_{10}}=43\%$, $S_{iC_4H_8}=96\%$) and stability in the dehydrogenation of isobutane for more than 10 h on stream.

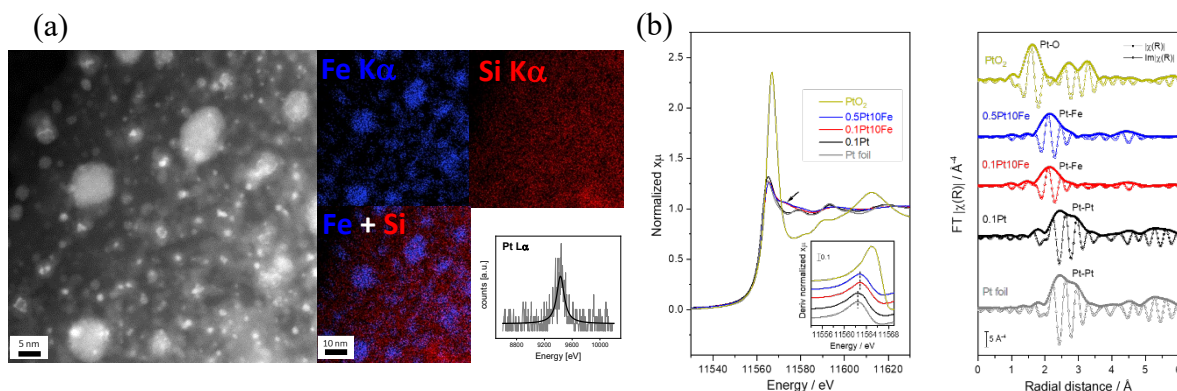


Figure 2. Dark-field HAADF-STEM+EDX mapping of 0.5Pt10Fe/SBA-15 (a) and XAS analysis of the xFeyPt/SBA-15 catalysts (b).

Table 1. Pore volume obtained from N₂ adsorption isotherms, elemental analysis, H₂ consumption during a TPR experiment up to 600 °C. and activity on the dehydrogenation of iC₄H₁₀ at 550 °C after TOS=10 hours.

Catalyst (xFePt)/SBA-15	$V_T / \text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	ICP-OES / wt. %		H ₂ consumption / mmol · g _{Fe} ⁻¹	$X_{iC_4H_{10}}$	$S_{iC_4H_8}$	$C_{\text{balance.}}$ (gas phase)
		Pt	Fe				
SBA-15	0.92	-	-	-	6	63	>99
10Fe-	0.69 (-25%)	-	10.02	8.59	20	82	94
0.1Pt-	0.90 (-2%)	0.09	-	~0	9	82	98
0.01Pt10Fe-	0.70 (-24%)	0.01	9.83	12.22	20	89	97
0.1Pt10Fe-	0.72 (-22%)	0.09	9.59	17.16	43	96	>99
0.5Pt10Fe-	0.75 (-18%)	0.48	9.50	19.23	49	94	99

The outstanding activity and stability under reaction conditions of the Pt-Fe bimetallic catalysts was only disrupted after their regeneration in air which resulted in the aggregation of the metallic phase. To avoid this detrimental effect on the catalyst activity, a milder regeneration treatment in 2%O₂/N₂ (instead of pure air) allowed to recover the catalytic performance by 80% after numerous reaction-regeneration cycles.

References

- [1] Sattler, J. J. H. B. et al. Chem. Rev. 2014, 114 (20), 10613-10653
- [2] Moulijn, J. A.; Makkee, M.; van Diepen, A. E. Chemical Process Technology; Wiley, 2013.
- [3] Meyers, R.A., P. D. UOP Oleflex Process for Light Olefin Production; McGraw-Hill, 2016.
- [4] Cai, W. et al. Science Advances 2018, 4 (8), eaar5418.

Acknowledgment

Funding for this work was provided by King Abdullah University of Science and Technology (KAUST). A.R.G. acknowledge support by his postdoctoral grant IJC2020-044050-I funded by MCIN/AEI/10.13039/501100011033 and by European Union NextGenerationEU/PRTR. XAS experiments were performed at NOTOS beamline (ALBA Synchrotron) with the collaboration of ALBA staff. We also thank Jullian Vittenet, Diego Mateo and Alla Dikhtiarenko for technical support.

SÍNTESIS IN SITU DE CATALIZADORES Ni/CeO₂ DOPADOS CON Zr A PARTIR DE MOF TIPO UiO-66 PARA LA REACCIÓN DE METANACIÓN DE CO₂

**A. Davó-Quñonero¹, J. Berenguer-López¹, E. Guillén-Bas¹, I. Martínez-López¹,
D. Fairén-Jiménez², D. Lozano-Castelló¹, A. Bueno-López¹**

¹*Departamento de Química Inorgánica Universidad de Alicante, Carretera San Vicente del Raspeig s/n
03690, Alicante, España*

²*Department of Chemical Engineering & Biotechnology, University of Cambridge, Cambridge CB3
0AS, U.K
arantxa.davo@ua.es*

Introducción

La reducción catalítica de CO₂ a metano con hidrógeno verde es un proceso de interés energético y ambiental que permite la eliminación de CO₂ combinada con la síntesis de combustible útil en un ciclo de C neutro. Los catalizadores más estudiados en metanación son típicamente aquellos basados en nanopartículas de Ru o Ni soportados en matrices de óxidos metálicos como ZrO₂, Al₂O₃ o CeO₂ [1]. De esta batería, los catalizadores basados en níquel y ceria presentan un gran potencial debido a: (i) su alta actividad y selectividad a la hidrogenación de CO₂ a CH₄, (ii) resistencia al envenenamiento por C, (iii) durabilidad y reciclabilidad, además de (iv) su bajo coste [2].

En este trabajo se ha depositado un catalizador 12% (p/p) Ni/CeO₂ sobre MOF (metal organic framework) UiO-66, basado en Zr. El material sintetizado Ni/CeO₂/MOF presenta una buena dispersión de la fase activa sobre el MOF, manteniendo la desarrollada textura microporosa del soporte. Este precursor de catalizador ha sido introducido en el reactor de metanación de CO₂, en cuyas condiciones de reacción es activado in situ siendo el MOF un agente de sacrificio proveedor de átomos de Zr altamente dispersos sobre la ceria.

Experimental

El MOF UiO-66 se ha sintetizado siguiendo el procedimiento solvotermal descrito en bibliografía [3]. Su estructura cristalina característica y su textura microporosa se confirmaron mediante difracción de rayos X e isoterma de adsorción de N₂ a -196 °C, respectivamente. El catalizador de referencia 12% Ni/CeO₂ (Ni/CeO₂ REF) fue preparado por impregnación incipiente de nitrato de níquel(II) sobre el soporte obtenido previamente por calcinación de nitrato de cerio(III). Por último, el catalizador Ni/CeO₂/MOF se preparó por impregnación de un 8% de Ni/CeO₂ REF sobre el MOF, siendo activado posteriormente durante los experimentos de metanación. La carga de Ni, Ce y Zr así como su dispersión han sido caracterizadas por medio de fluorescencia de rayos X y microscopía electrónica.

Los experimentos de actividad catalítica se realizaron en reactor de lecho fijo. La muestra se pretrató a 350 °C en atmósfera de H₂/N₂, y a continuación se hizo circular 200 mL/min de la mezcla de reacción, con una composición de 10% CO₂, 40% H₂, y 50% N₂. En estas condiciones, la temperatura se fue incrementando en etapas hasta 350 °C, mientras que la composición del gas de salida del reactor se monitorizó mediante analizadores específicos de CO, CO₂, CH₄, O₂ y H₂ (AwiFLEX Cool+). El catalizador usado se recuperó y se guardó para su caracterización tras su activación en reacción.

Resultados

En la Figura 1a se muestran los perfiles de velocidad de reacción de CO_2 frente a la temperatura para el catalizador de referencia Ni/CeO_2 REF y el catalizador $\text{Ni/CeO}_2/\text{MOF}$. El catalizador de referencia presenta una excelente actividad catalítica y perfecta ciclabilidad. En cambio, el catalizador $\text{Ni/CeO}_2/\text{MOF}$ presenta una baja actividad en un primer ciclo, siendo activado intrínsecamente durante la reacción con una evidente mejora en el comportamiento catalítico del $\text{Ni/CeO}_2/\text{MOF}$ con respecto a su estado original.

Adicionalmente, cabe destacar cómo la metanación de CO_2 comienza a temperaturas más bajas con el catalizador $\text{Ni/CeO}_2/\text{MOF}$, siendo indicativo de una menor energía de activación para el sistema $\text{Ni/CeO}_2/\text{MOF}$ con respecto de la referencia Ni/CeO_2 REF. Esto se puede asociar tentativamente con una interacción entre las moléculas de CO_2 con los entornos altamente dispersos de Ce-O-Zr presentes en este sistema.

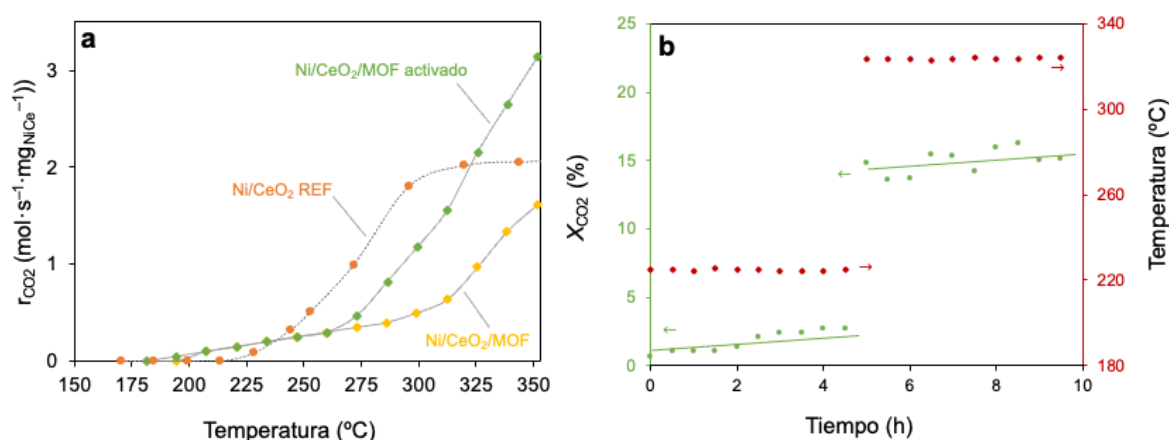


Figura 1. (a) Perfiles de velocidad de reacción de CO_2 para el catalizador Ni/CeO_2 y $\text{Ni/CeO}_2/\text{MOF}$ (antes y después de activación). (b) Conversión de CO_2 (X_{CO_2}) en experimento isoterma de 10 horas a temperaturas de 225 °C y 320 °C con el catalizador $\text{Ni/CeO}_2/\text{MOF}$.

La caracterización tras reacción de la muestra $\text{Ni/CeO}_2/\text{MOF}$ ha revelado que el MOF UiO-66 se descompone en su totalidad durante las condiciones de metanación dando lugar a la formación de un catalizador de Ni/CeZr de actividad mejorada. La caracterización confirma que la activación del catalizador $\text{Ni/CeO}_2/\text{MOF}$ ocurre in situ durante los experimentos catalíticos de larga duración con la eliminación de la parte orgánica del MOF y la formación de un catalizador activo y estable de Ni soportado en ceria con una gran dispersión de Zr que no se ha reportado en literatura.

Referencias

- [1] J. Ashok, et al. *Catal. Today* **356** (2020) 471.
- [2] S. Tada et al. *Int. J. Hydrogen Energy* **37** (2012) 5527.
- [3] I. Abádanés-Lázaro et al. *Chem* **2(4)** (2017) 56.

Agradecimientos

Los autores agradecen al MCIN la financiación recibida (Proyectos PID2019-105960RB-C21, PID2019-105960RB-C22, RYC2021-034791-I, TED2021-129216B-I00, PDC2022-133839-C22), fondos de la UE NextGenerationEU (PRTR-C17.I1) y Generalitat Valenciana (CIPROM/2021/74, MFA/2022/036).

ESTUDIO DE MICRO-MONOLITOS CATALITICOS Ni-Mg-Ce/CDC PARA LA METANACIÓN DE CO₂

F. Cazaña¹, P. Tarifa¹, E. Romeo¹, N. Latorre, M.A. Centeno², L.M. Martínez²,
M.I. Domínguez², S. Ivanova², A. Monzón¹

¹Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente. Instituto de Nanociencia y Materiales de Aragón (INMA), CSIC-U. de Zaragoza, Zaragoza (Spain)

²Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla (ICMS), CSIC-U. de Sevilla, Sevilla (Spain)
amonzon@unizar.es

Introducción

La hidrogenación de CO₂ para producir CH₄ es una alternativa interesante para reducir el CO₂ presente en la atmósfera y producir, simultáneamente, combustibles sintéticos [1]. Al ser ésta una reacción extremadamente exotérmica, está favorecida termodinámicamente a bajas temperaturas. El problema de trabajar en estas condiciones de operación es que las limitaciones cinéticas son considerables. Por lo tanto, para obtener conversiones de CO₂ elevadas es necesario desarrollar catalizadores que sean estables y activos a bajas temperaturas [2]. Los catalizadores habitualmente utilizados están basados en Ni debido a su elevada actividad y bajo coste. No obstante, estos catalizadores presentan problemas de estabilidad debido a la desactivación por formación de coque y/o sinterización. Para paliar este efecto, se ha demostrado que la adición de Ce a las fases activas de Ni mejora la actividad y estabilidad catalítica debido a un aumento en la interacción Ni-soporte, a las propiedades red-ox del Ce y a la mejora de la resistencia frente a la sinterización [3]. A pesar de la mejora observada con la adición de Ce, la desactivación por sinterización puede verse favorecida cuando se trabaja en reactores de lecho fijo a causa de la aparición de puntos calientes en el reactor. Para evitar este severo problema, el catalizador puede estructurarse en monolitos metálicos de levada conductividad térmica. Esta configuración mejora considerablemente la transferencia de masa y calor, permitiendo controlar mejor la reacción y alcanzar conversiones mayores.

En este trabajo se presentan los resultados de la reacción de metanación de CO₂ usando un catalizador Ni(22%)-Ce(26%)-Mg(4.5%) soportado sobre *carbón derivado de celulosa* (CDC). El rendimiento del catalizador fue medido: i) en polvo después de síntesis (25 mg de catalizador diluido en 125 mg de CDC, ii) como coloide precursor (20.75 mg de catalizador y 4.75 mg de CeO₂ coloidal diluidos en 125 mg de CDC) y iii) como catalizador estructurado sobre un micromonolito de FeCrAlloy[®].

Experimental

El catalizador, Ni(22%)-Ce(26%)-Mg(4.5%)/CDC, se preparó mediante descomposición térmica en atmósfera reductora a 600 °C de celulosa previamente impregnada con los nitratos metálicos. A partir del catalizador en polvo se preparó el coloide para su deposición en el monolito metálico, añadiendo CeO₂ coloidal. Se impregnaron tres monolitos con tres cargas diferentes de coloide: MM1: 199 mg, MM2: 276 mg y MM3: 378 mg, respectivamente. Los tests catalíticos se realizaron en un reactor de lecho fijo a temperaturas entre 180 °C y 500 °C, una composición de la alimentación de H₂/CO₂/N₂=4/1/2; y una velocidad espacial (GHSV) de 13000 h⁻¹ para polvo/coloide precursor (dilución catalizador/inerte:1/5), y and 1600 h⁻¹ para el monolito. Antes de reacción, el catalizador se reduce en H₂ a 500 °C durante 1h. El agua producida durante la reacción se condensa a la salida del reactor y el resto de los gases fueron analizados en línea mediante un micro-GC.

Resultados y discusión

Los resultados de caracterización mediante TEM y XRD obtenidos para el catalizador en polvo mostraron que las nanopartículas de Ni y CeO₂ se encontraban muy bien distribuidas y dispersas sobre la superficie carbonosa del soporte. Además, los análisis de XRD, Raman y SEM realizados a los monolitos antes de reacción confirmaron una deposición homogénea del catalizador sobre la superficie del FeCrAlloy.

En la Figura 1 se muestran los resultados de actividad del catalizador en polvo, del coloide precursor y del monolito MM3. Estos resultados indican que la actividad catalítica es mayor cuando el catalizador se encuentra estructurado en el monolito. Este resultado es consecuencia de un mejor control de la reacción, al evacuar la gran cantidad de calor formada de manera eficiente, evitando la formación de puntos calientes. Además, los valores de selectividad a CH₄ obtenidos en todos los casos eran muy elevados, alcanzando un valor del 100% para temperaturas inferiores a 400 °C. Por otro lado, en la Figura 1 también se observa que a temperaturas moderadas (p. ej. 450 °C) la adición de la CeO₂ coloidal aumenta ligeramente la conversión. Este hecho tiene lugar como consecuencia de las propiedades red-ox del par Ce³⁺/Ce⁴⁺ que permite un número elevado de vacancias de oxígeno, mejorando la activación-disociación del CO₂ y favorece la interacción metal-soporte.

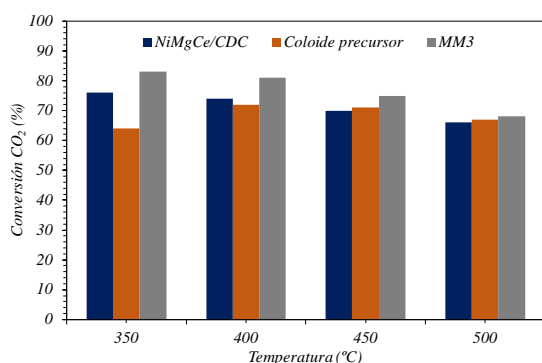


Figura 1. Influencia de la disposición del catalizador en la conversión del CO₂.

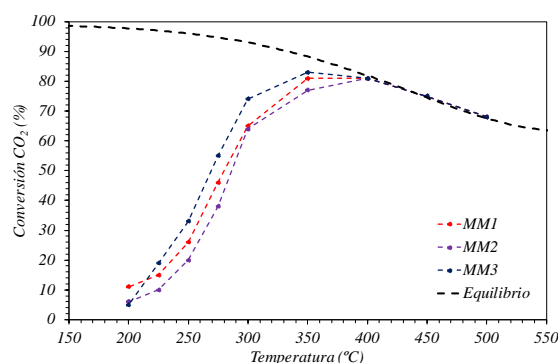


Figura 2. Influencia de la composición del monolito en la conversión de CO₂.

Por otro lado, en este trabajo también se analizó la influencia en la conversión de CO₂ de la cantidad de catalizador depositada sobre los monolitos. Estos resultados se muestran en la Figura 2 y lo que se observa es que el monolito más productivo es aquel que tiene una mayor cantidad de catalizador depositada (MM3) y, por tanto, más fase activa. Conforme se va aumentando la temperatura de reacción, esta diferencia de actividad disminuye hasta que, a partir de 400 °C, todos los monolitos estudiados alcanzan la conversión de CO₂ de equilibrio.

Conclusiones

En este trabajo se ha demostrado que el catalizador Ni(22%)-Ce(26%)-Mg(4.5%)/CDC es activo en la reacción de metanación de CO₂ y que, además, cuando se estructura en monolitos de FeCrAlloy, el rendimiento de la reacción aumenta debido a un mejor control de la misma, evitando la formación de puntos calientes.

Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo económico al MICINN-FEDER, Proyecto: Project PID2020-113809RB-C31

Referencias

- [1] Wang, W., Wang, S., Ma, X., Gong, J., Chem. Soc. Rev. 2011, 40, 3703-3727.
- [2] Tarifa, P., Megías-Sayago, C., Cazaña, F., González-Martín, M., Latorre, N., Romeo, E., Delgado, J.J., Monzón, A. Ener. Fuel. 2021, 35(21), 17212-17224.
- [3] Hu, F., Tong, S., Lu, K., Chen, C.M., Su, F.Y., Zhou, J., Lu, Z.H., Wang, X., Feng, G., Zhang, R., J. CO₂ Util. 2019, 34, 676-687.

DEMOSTRACIÓN A ESCALA TRL-3 DE UN PROCESO DE METANACIÓN ASISTIDA CON ADSORCIÓN DE H₂O

L. Gómez¹, I. Martínez¹, R. Murillo¹

¹ Grupo de Investigaciones Medioambientales, Instituto de Carboquímica (ICB-CSIC). C/ Miguel Luesma Castán 4, 50018, Zaragoza.

lgomez@icb.csic.es

En los últimos años, se ha puesto de manifiesto la necesidad de desarrollar un sistema energético sostenible, basado en el uso eficiente de los recursos naturales y de procesos con baja huella de carbono. De esta manera, se pretende desplazar las actuales tecnologías de obtención de energía, combustibles y productos químicos a partir de fuentes fósiles por otras basadas en el procesamiento de materias primas de origen renovable. En este contexto, una alternativa prometedora para el uso y almacenamiento de energía que, además, contribuye a reducir la huella de carbono de los combustibles fósiles es la utilización de fuentes renovables para la producción de metano o gas natural sintético (GNS) como posible alternativa al gas natural de origen fósil. Este trabajo se centra en demostrar la viabilidad tecnológica de un proceso de metanación mejorada con adsorción de H₂O (“*Sorption Enhanced Methanation* - SEM”) para la producción de GNS a partir de un gas de síntesis obtenido a partir de la gasificación de biomasa residual. En el proceso SEM, el agua que se genera como subproducto durante la reacción de metanación es adsorbida por materiales porosos como, por ejemplo, zeolitas, desplazando el equilibrio hacia la producción de CH₄. Una vez que el material adsorbente está saturado y no puede adsorber más agua, se regenera a través de variaciones en la presión y/o en la temperatura para que se pueda utilizar de manera cíclica. De esta forma es posible obtener purezas de CH₄ elevadas operando a menor presión y temperatura, y en un número menor de etapas que el proceso de metanación convencional, simplificando notablemente el proceso y mejorando la eficiencia global. Estas características hacen que el proceso SEM cuente con rendimientos únicos para la producción de GNS, el cual podría ser almacenado en la red de transporte actual de gas natural sin ninguna limitación [1].

En este trabajo, se ha llevado a cabo una investigación básica en un micro-reactor de lecho fijo acoplado a un espectrómetro de masas a escala laboratorio [2], en la que, primeramente, se han estudiado por separado diferentes catalizadores comerciales con fases activas que favorecen la metanación (Ni, Ru, Rh) en condiciones de metanación convencional y, posteriormente, se han evaluado diferentes zeolitas comerciales (3A, 4A, 5A y 13X) en distintas condiciones de adsorción de H₂O. Una vez estudiados en profundidad los materiales por separado, se ha llevado a cabo un estudio del proceso SEM combinando los diferentes materiales y analizando diferentes variables del proceso como el tipo de zeolita, la temperatura y presión de operación, la velocidad espacial, la composición del gas de entrada, etc.... Tras este estudio preliminar, se seleccionaron un catalizador de Ni junto con la zeolita 4A como aquellos materiales más prometedores para el proceso SEM. El catalizador de Ni seleccionado presentaba una actividad catalítica elevada a bajas temperaturas, i.e. una conversión de CO₂ alrededor del 80 % a 250 °C. Asimismo, la zeolita 4A fue la que tenía una mayor capacidad de adsorción de H₂O en el rango de temperaturas estudiado 200 °C – 300 °C (0.12 g_{H₂O}/g_{zeolita} a 250 °C). Por ello, con estos materiales se ha llevado a cabo el estudio del proceso SEM en un reactor de lecho fijo a escala TRL-3 en el que se ha llevado a cabo una optimización completa de las distintas etapas del proceso para obtener la

mayor productividad y pureza de CH₄ posibles operando en condiciones de presión y temperatura moderadas.

Durante el proceso del escalado, se han optimizado las condiciones de operación de manera que se favorezca, por un lado, la actividad catalítica del catalizador y, por otro lado, la capacidad de adsorción de H₂O por parte de la zeolita. En lo que respecta al catalizador, se han estudiado diferentes métodos para eliminar el coque que se forma durante la etapa de metanación (oxidaciones y gasificaciones). En el caso de la zeolita, se ha llevado una optimización del proceso de regeneración de la misma para poder operar de manera cíclica, tanto mediante un proceso TPSA (que combina variaciones de temperatura y presión) como mediante un proceso PSA (que implica únicamente variaciones en la presión). Además, se ha estudiado el proceso SEM utilizando tanto mezclas H₂/CO/CO₂ como H₂/CO₂ en la alimentación. En ambos casos, se ha determinado la influencia de diferentes variables, como pueden ser el efecto del ratio H₂/CO/CO₂ y/o H₂/CO₂, la presión (ver tabla 1), la temperatura y la adición de hidrocarburos como el CH₄ y el C₂H₄. Los mejores resultados se han obtenido para mezclas H₂/CO/CO₂ operando a 10 bares y 250 °C, en los que, como se muestra en la figura 1, se ha obtenido una conversión completa del CO y CO₂ introducidos, obteniéndose una corriente pura de CH₄ durante aproximadamente 20 minutos. Una vez que se satura la zeolita, la pureza de CH₄ comienza a disminuir y es necesario regenerar la zeolita mediante un proceso PSA para poder operar de forma cíclica el proceso. Se han realizado más de 20 ciclos consecutivos en los que los resultados obtenidos han sido altamente reproducibles. Por todo ello, en este trabajo se demuestra el potencial del proceso de metanación asistida con adsorción de H₂O ya que se han obtenido corrientes puras de CH₄ a escala TRL-3 combinado un catalizador de Ni junto con la zeolita 4A.

Tabla 1: Efecto de la presión para mezclas H₂/CO/CO₂ a 10 bar, 250 °C y 0.58 kg_{Cx}/h·kg_{cat} para un catalizador de Ni con la zeolita 4A

Presión (bar)	Pureza máxima CH ₄ (%)	Tiempo pureza máxima (min)	X _{CO2} (%)
1	95	5	83.2
5	100	14	100
10	100	20	100

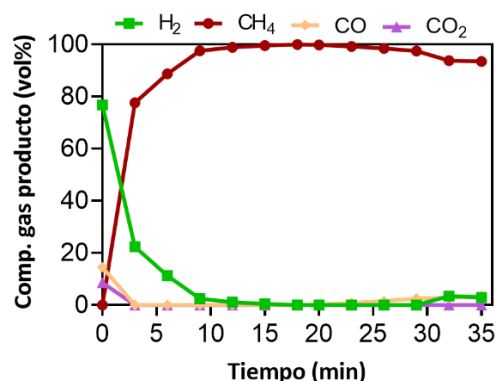


Figura 1: Perfil de concentración del gas durante el SEM combinando un catalizador de Ni con la zeolita 4A operando a 10 bar, 250 °C y 0.58 kg_{Cx}/h·kg_{cat}

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 EI FSE invierte en tu futuro. Laura Gómez agradece a la DGA por la beca predoctoral recibida.

Referencias

- [1] Walspurger S, Elzinga GD, Dijkstra JW, Saric M, Haije WG. Chem. Eng. J., 2014; 242:379-386.
- [2] Gómez L, Martínez I, Navarro M.V, García T, Murillo R. Chem. Eng. J., 2022; 440:135842-135855

EFFECT OF Ce CONTENT ON THE CATALYTIC PERFORMANCE OF Ni-SEPIOLITE-BASED CATALYSTS FOR THE METHANATION OF CO₂

R. B. Machado-Silva¹, A. Chica¹

¹Instituto de Tecnología Química, Universitat Politècnica de València-Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Avenida de los Naranjos s/n, 46022, Valencia
achica@itq.upv.es

CO₂ methanation reaction, also known as the Sabatier reaction, emerges as one of the most promising carbon capture and usage processes, as it presents several advantages over others, once it offers the possibility of using green hydrogen to reduce CO₂ and produce CH₄ [1,2]. This gas could be transported by the existing natural gas pipeline infrastructure or used to synthesize other chemicals.

Five different catalysts for this reaction were synthesized by the co-precipitation method, and denominated *xNi-yCe-Sep*, where *x* and *y* are the nominal weight proportion of nickel and cerium, respectively (Table 1), and calcined at 450°C. The catalysts were characterized by N₂ Physisorption Isotherm Determination, TEM, X-ray Powder Diffraction, ICP-OES, and chemisorption. For the catalytic tests, in a continuous flow fixed-bed reactor, the material was reduced in situ by passing through a flow of H₂ at 450 °C (heating ramp = 10° C/min) and tested under the conditions mentioned in Figure 3.

DRX results (Figure 1), confirm that the sepiolite crystalline structure is preserved after nickel incorporation, as confirmed in previous works from our group [3], while the higher the cerium content in the samples, the most intense the peaks attributed to CeO₂ (2θ = 28.7°, 33.3°, 47.8°, and 56.8°)

TPR and chemisorption results (Figure. 2, Table 1) reveal Ce addition decreases the temperature of the Ni reduction events, while it increases the metallic nickel dispersion on the reduced catalysts, which is attributed to its non-stoichiometric properties [4,5]. TEM images (Figure 4) show that a significant part of the nickel phase is in direct contact with the ceria one, which gives rise to strong metal-support interactions between them. Catalytic results (Figure 3) point out that the nickel phase is the active one for the reaction and that cerium addition has a positive effect on the CO₂ methanation reaction. Regarding the effect of cerium content, 5Ni-10Ce-Sep shows the best results, which is quite clear at 350°C, suggesting a volcano-like dependence of the CO₂ conversion on the Ni crystallite size. This might be attributed, either to basicity, as ceria is known to increase system basicity and intermediate basic materials are known to exhibit the best compromise for the reaction, [6] or a sepiolite pore blockage, preventing access to active sites. Further CO₂-TPD and in situ-DRIFTS are in course in order to confirm the reaction mechanism in this system. The conclusion of these studies will be available for the date of the SECAT meeting.

Table 1. Ni and Ce weight content and textural properties for the materials: BET surface Area (*S_{BET}*), micropore volume (*V_{micro}*), metallic surface area, (*S_{Ni}*), and average Ni crystallite size (*D_{Ni}*).

Catalyst	Ni wt. (%)	Ce wt. (%)	<i>S_{BET}</i> (m ² g) ^a	<i>V_{micro}</i> (cm ³ g ⁻¹) ^a	<i>S_{Ni}</i> (m ² /g) ^b	<i>D_{Ni}</i> (nm) ^b
Sep	-	-	471	0.127	-	-
Sepiolite_450	-	-	151	0.012	-	-
0Ni-10CeO ₂ -Sep	-	10.9	158	0.009	-	-
5Ni-0CeO ₂ -Sep	5.0	0	148	0.012	2.1	16.1
5Ni-1CeO ₂ -Sep	5.1	0.9	147	0.009	5.6	6.0
5Ni-10CeO ₂ -Sep	5.3	10.4	129	0.005	5.9	5.7
5Ni-30CeO ₂ -Sep	4.9	29.8	121	0.004	7.9	4.3

^a Determined by N₂ physisorption isotherms

^b Determined by chemisorption in the catalyst reduced form

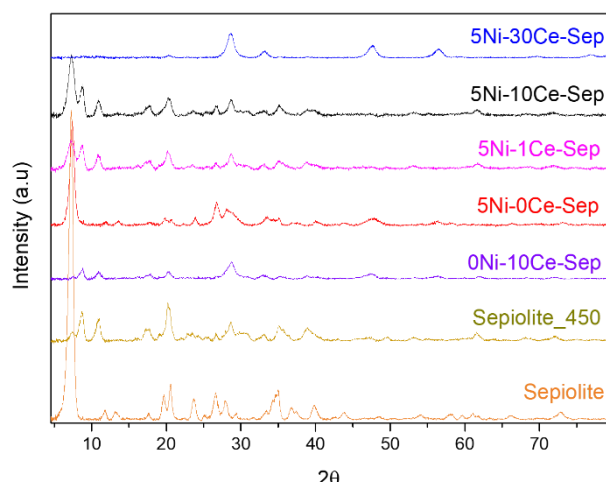


Figure 1. XRD patterns from sepiolite, sepiolite calcined at 450°C and the series of nickel and cerium-based catalysts.

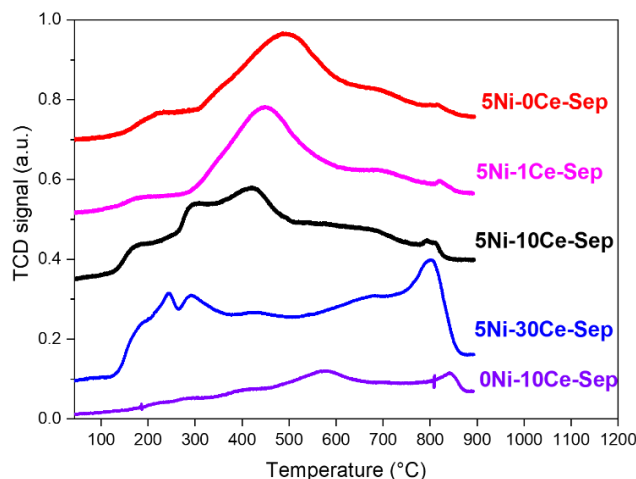


Figure 2. TPR patterns of Ni-based catalysts supported on sepiolite, with different amounts of cerium in their composition.

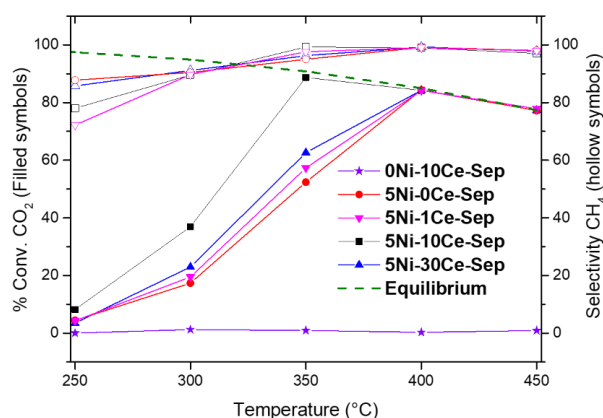


Figure 3. CO₂ conversion (filled symbols) and selectivity towards CH₄ (hollow symbols) for the series of catalysts. Reaction conditions: 250 °C - 450 °C, 1 atm, WHSV = 43000 mL/(gcat·h). H₂/CO₂ = 4.

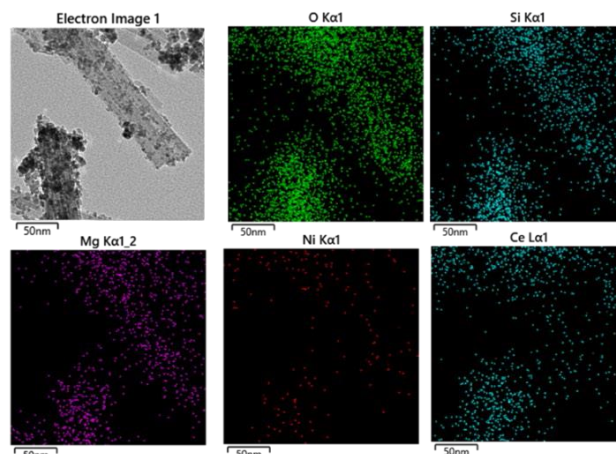


Figure 4. TEM images for the reduced version of the 5Ni-10CeO₂-Sep catalysts and correspondent EDX elemental mapping for O, Si, Mg, Ni and Ce elements.

References

- [1] Zheng, H. et al. *ACS Catalysis*, **2022**, 12, 24, 15451–15462.
- [2] Ashok, J. et al. *Catalysis Today*, **2020**, 356, 1, 471-489.
- [3] C. Cerdá-Moreno, et al, *Appl. Catal. B Environ.*, **2020**, 264, 118546.
- [4] Parastayev, A. et al, *Nature Catalysis*, **2020**, 3, 526-533.
- [5] Machado-Silva, R.B. et al. *Microporous and Mesoporous Materials*, **2022**, 330, 111574.
- [6] Boaro, M.; Colussi, S.; Trovarelli, A. *Front. Chem.*, **2019**, 7.

Acknowledgments

Financial support from the Spanish Ministry of Science, Innovation and Universities, Project RTI2018-102161-B-100 and “la Caixa” Foundation InPhINIT Program (ID 100010434), fellowship code LCF/BQ/DI19/11730019 is acknowledged. The Electron Microscopy Service of the Universitat Politècnica de València is acknowledged for its help in sample characterization.

METANACIÓN DE BIOGÁS EN LECHO FIJO DE Ni-Mn CON DISTINTAS CONFIGURACIONES DE ALIMENTACIÓN

P. Aragués-Aldea, P. Durán, V. Mercader, E. Francés, J. Á. Peña, J. Herguido

Catalysis, Molecular Separations and Reactor Engineering Group (CREG), Aragon Institute of Engineering Research (I3A), Universidad de Zaragoza, c/ Mariano Esquillor, 3, 50018, Zaragoza, Spain
 paragues@unizar.es

Introducción

El concepto *Power to Gas* (PtG o P2G) se ha planteado como una solución al aumento de concentración de gases de efecto invernadero (GEI) en la atmósfera. El objetivo es hacer reaccionar hidrógeno, producido a partir de excedentes de energía renovable, con CO₂ generando un Gas Natural Sintético (SNG) que pueda utilizarse como suministro de energía cuando la de origen renovable no se encuentre disponible. Este gas natural se obtiene mediante la reacción de *Sabatier*, descrita en la ecuación (r.1).



Esta supone un proceso en serie-paralelo, de tres etapas, donde se genera metano (CH₄) como producto final y monóxido de carbono (CO) como producto intermedio. La ingeniería de reactores indica que distribuyendo la alimentación de uno de los reactivos a lo largo del lecho (politrópico), se pueden obtener diferentes conversiones y selectividades hacia ambos productos. Por ello, se analizó [1] qué ocurre al alimentar ambos reactivos de forma convencional a un reactor catalítico de lecho fijo y al dosificar cada uno de ellos (H₂ y CO₂). Estos ensayos se extienden ahora incluyendo metano en la alimentación, para analizar el efecto en el uso de este proceso para el enriquecimiento de biogás (*biogas upgrading*) [2]. La hipótesis inicial es que debería alcanzarse la mayor selectividad hacia metano al distribuir el CO₂ (biogás), menor para alimentación convencional y aún menor al distribuir el H₂. Además, la selectividad hacia CO debería disminuir con la conversión.

Experimental

Los experimentos se realizaron en un reactor de lecho fijo (h = 12 cm) de catalizador 5%^{wt} Ni-MnO_x. Se trabajó a distintas temperaturas (250-400°C) manteniendo la velocidad espacial (WHSV) constante y con ocho diferentes configuraciones de la alimentación. En la Figura 1 se muestran las cinco probadas al alimentar biogás, siempre con relación molar CH₄:H₂:CO₂ de 7:12:3. Tres de ellas se usaron tanto alimentando solo CO₂ como biogás: lecho fijo convencional (A) y dosificando cada uno de los reactivos (B y C). Las dos configuraciones restantes (D y E) se llevaron a cabo introduciendo CH₄ y CO₂ en posiciones alternas.

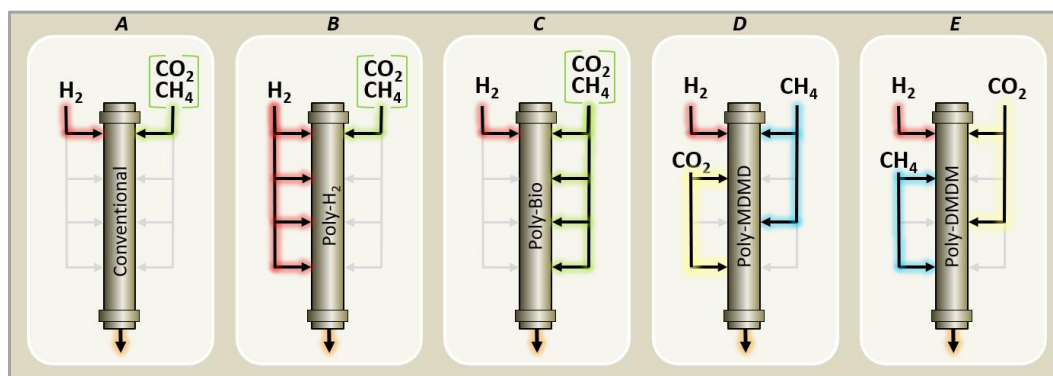


Figura 1. Configuraciones de reactor. Alimentación de biogás

Resultados

De los resultados se comprueba que al alimentar CO_2 libre de CH_4 (Figura 2) se cumple la hipótesis inicial. Por un lado, una mayor conversión de CO_2 lleva a menor selectividad hacia CO como producto intermedio de reacción, aumentando esta cuando la conversión es menor. Por otro lado, distribuir el reactivo que reacciona ‘en serie’, CO_2 , lleva a una alta selectividad hacia metano como producto final, por lo que esta configuración es ventajosa respecto a las otras a igual conversión de los reactivos [1]. Esto se sigue cumpliendo al alimentar biogás (Figura 3), aunque para una de las configuraciones en las que se alternan CH_4 y CO_2 (D) se tienen mayores selectividades (menores a CO). Por otro lado, aunque a conversiones elevadas la selectividad se reduce, en todas las configuraciones en que se procesa biogás (Figura 3) después de alcanzar un valor máximo la selectividad hacia CO disminuye conforme lo hace la conversión, hasta un valor en torno al 10% a 250 °C para la configuración menos selectiva.

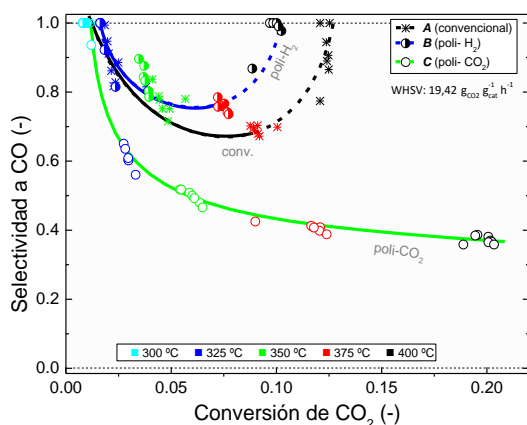


Figura 2. Selectividades hacia CO en función de la conversión de CO_2 (gas sin metano)

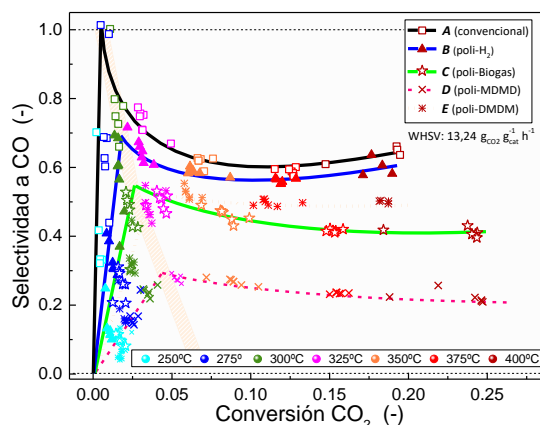


Figura 3. Selectividades hacia CO en función de la conversión de CO_2 (biogás)

Respecto a la temperatura, se observa que al aumentar esta, la selectividad hacia CO disminuye (salvo con biogás a conversiones muy bajas). Esto responde tanto al efecto de una mayor conversión, como a la propia selectividad inducida por el catalizador. Una mayor energía de activación en la segunda etapa en serie (hidrogenación de CO a CH_4) favorece ésta con la temperatura y por tanto la selectividad a metano como producto.

Conclusiones

Se ha comprobado el importante efecto que tiene la configuración de la alimentación al lecho catalítico en la conversión y selectividad a metano para la reacción de *Sabatier*. Distribuir la alimentación de la especie que reacciona en serie (el CO_2 , bien solo o con CH_4 simulando un biogás) lleva a una clara mejoría en los resultados, suponiendo una ventaja frente a distribuir el H_2 o coalimentar ambos reactivos. Además, cuando se procesa biogás la selectividad a CO presenta una inesperada tendencia a disminuir a bajas conversiones.

Referencias

- [1] Aragüés-Aldea, P., Sanz-Martínez, A., Durán, P., Francés, E., Peña, J.Á., Herguido, J. (2022). Improving CO_2 methanation performance by distributed feeding in a Ni-Mn catalyst fixed bed reactor. *Fuel* 321, 124075. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.124075>
- [2] Sanz-Martínez, A., Durán, P., Mercader, V.D., Francés, E., Peña, J.Á., Herguido, J. (2022). Biogas upgrading by CO_2 methanation with Ni, Ni-Fe, and Ru-based catalysts. *Catal.* 12 (12), 1609. <https://doi.org/10.3390/catal12121609>

Agradecimientos

Al MICINN (proyecto PID2019-104866RB-I00) y Gobierno de Aragón, por financiación al grupo CREG (T43-20R) vía FEDER.

ESTUDIO MEDIANTE NAP-XPS DE LA REDUCCIÓN DE CO₂ SOBRE CATALIZADORES DE NIQUEL SOPORTADO SOBRE NANOCUBOS DE ÓXIDO DE CERIO MODIFICADO CON PRASEODIMIO

A. Barroso-Bogeat¹, G. Blanco², J.J. Pérez-Sagasti³, C. Escudero⁴, F. Herrera⁵, E. Pellegrin⁶, J.M. Pintado², D. Goma²

¹ Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Farmacia, Universidad de Salamanca, Campus Miguel de Unamuno, Licenciado Méndez Nieto s/n, 37007 Salamanca

² Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica y Química Inorgánica, Facultad de Ciencias, Universidad de Cádiz, Campus Río San Pedro s/n, 11510 Puerto Real (Cádiz)

³ Servicios Centrales de Investigación Científica y Tecnológica (SC-ICYT), Universidad de Cádiz, Campus Río San Pedro s/n, 11510 Puerto Real (Cádiz)

⁴ ALBA Synchrotron Light Source, Carrer de la Llum 2-26, 08290 Cerdanyola del Vallès (Barcelona)

⁵ Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA, CONICET), Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, Argentina

⁶ Carl Zeiss SMT GmbH, Rudolf-Eber-Straße. 2, 73447 Oberkochen, Alemania

ginesa.blanco@uca.es

El aumento en las últimas décadas en la emisión de gases de efecto invernadero, especialmente CO₂, ha resultado en un incremento en la temperatura global del planeta, lo que ha generado una gran preocupación en la comunidad científica y en la sociedad en general. Por esta razón, la reducción y el control de las emisiones de CO₂ se ha convertido en uno de los mayores desafíos ambientales que enfrenta la humanidad en la actualidad. La búsqueda de soluciones efectivas para este problema ha llevado a la comunidad científica a explorar diferentes enfoques y técnicas para la conversión de CO₂ en productos químicos y combustibles de alto valor añadido, como el metano o el metanol, lo que no solo contribuiría a reducir las emisiones de CO₂, sino que también tendría beneficios económicos significativos [1]. Entre las diferentes aproximaciones para abordar la conversión de CO₂, los procesos catalíticos son considerados como una de las opciones más prometedoras. La conversión de CO₂ implica la reducción de esta molécula altamente estable a través de procesos catalíticos, lo que requiere el uso de catalizadores eficientes. En este sentido, los catalizadores basados en óxido de cerio pueden ser buenos candidatos para la conversión de CO₂ [2].

En los últimos años, es cada vez más frecuente la aplicación de técnicas de caracterización en condiciones *in situ operando*. La técnica de XPS en condiciones ambientales (NAP-XPS) es una de las técnicas que más auge está tomando en el estudio en condiciones operativas de reacciones catalíticas. Esta técnica se ha utilizado para estudiar, entre otras reacciones, la reducción termocatalítica de CO₂ y ha proporcionado información valiosa sobre los procesos catalíticos involucrados [3].

En este trabajo, se presenta un estudio de la reducción de CO₂ sobre catalizadores de níquel soportado sobre nanocubos de óxido de cerio y el efecto sobre la reacción de la incorporación de una capa de óxido de praseodimio crecida epitaxialmente sobre los nanocubos (Figura 1), mediante un método controlado de precipitación química desarrollado previamente por nuestro grupo de investigación [4]. Las características químicas de la superficie de ambos catalizadores, NiCeO₂-NC y NiPrCeO₂-NC, durante la reducción termoquímica del CO₂ se analizaron mediante la técnica NAP-XPS, utilizando para ello la línea BL-24 (CIRCE) del Síncrotrón Alba. Igualmente, se determinó mediante seguimiento de la reacción por Espectrometría de Masas (MS), los datos de conversión de CO₂, y selectividad a CO y CH₄ de los catalizadores. Los experimentos, en ambos casos, se realizaron con una proporción CO₂:H₂ de 1:4 y a temperaturas de reacción variables entre 250 y 640°C (Tabla 1). Cada temperatura se mantuvo durante al menos una hora mientras

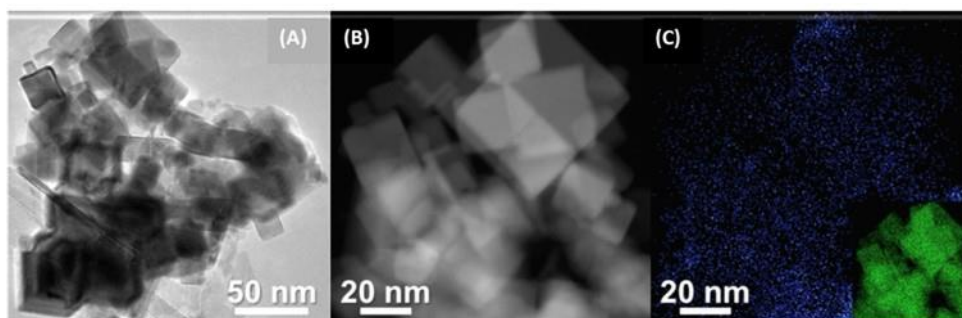


Figura 1. Catalizador de Ni soportado sobre nanocubos de CeO₂ modificado con óxido de praseodimio. (A) Imagen TEM, (B) Imagen HAADF, (C) mapa EDX, donde los puntos azules corresponden al Ni y los verdes del inset al Pr

se monitoreaban las señales de MS de los reactivos y productos o se registraban los espectros NAP-XPS. Las señales de XPS se registraron a dos energías cinéticas promedio diferentes, lo que permitió obtener información de dos profundidades distintas (aproximadamente, 2 y 4 nm). Se midieron y analizaron las diferencias en los estados de oxidación de cerio, praseodimio y níquel, así como las especies observadas en los niveles O 1s y C 1s correspondientes al progreso de la reacción.

Tabla 1. Datos de actividad catalítica para la reacción CO₂ + 4 H₂

Catalizador	Temperatura (°C)	Conversión CO ₂ (%)	Selectividad a CH ₄ (%)
NiCeO ₂ -NC	250	40.4	88.7
	500	61.2	1.7
NiPrCeO ₂ -NC	250	56.6	81.8
	500	65.4	3.7

La combinación de los datos de conversión y selectividad catalítica con el estado de la superficie de los catalizadores durante la reacción, puede arrojar luz sobre el efecto del

praseodimio sobre la actividad de este tipo de catalizadores. Los estudios de NAP-XPS nos permiten además ir cerrando la brecha de presión entre los estudios típicos de XPS sobre catalizadores y aquellos que se realizan en condiciones de reacción.

Referencias

- [1] G. Centi, S. Perathoner, Opportunities and prospects in the chemical recycling of carbon dioxide to fuels, *Catal. Today* 148 (2009) 191
- [2] K. Chang, H. Zhang, M. Cheng, Q. Lu, Application of ceria in CO₂ conversion catalysis, *ACS Catal.* 10 (2020) 613
- [3] A. Barroso-Bogeat, G. Blanco, J.J. Pérez-Sagasti, C. Escudero, E. Pellegrin, F.C. Herrera, J.M. Pintado, Thermocatalytic CO₂ conversion over a nickel-loaded ceria nanostructured catalyst: a NAP-XPS study, *Materials* 14 (2021) 711
- [4] A. Barroso-Bogeat, B. Núñez-Pérez, G. Blanco, J.M. Pintado, J.C. Hernández-Garrido, J.J. Calvino, Surface and redox characterization of new nanostructured ZrO₂@CeO₂ systems with potential catalytic applications, *Surf. Interface Anal.* 50 (2018) 1025

Agradecimientos

El presente trabajo ha recibido financiación del Proyecto PID2020-113006RB-I00, del MCIN/AEI/10.13039/501100011033 y de la Junta de Andalucía (grupo FQM110). Los experimentos de NAP-XPS se realizaron en la línea BL24-CIRCE en el sincrotrón ALBA (ID: 2018093041).

MECHANISTIC SIMILARITIES AND DIFFERENCES FOR CO AND CO₂ HYDROGENATION TO METHANOL ON SUPPORTED Cu CATALYSTS: THE ROLE OF THE ELECTRON WITHDRAWING CHARACTER OF LEWIS ACID SITES AT THE METAL/OXIDE PERIPHERY

I. López-Luque¹, J. Kim², G. Prieto^{1,2}

¹*ITQ Instituto de Tecnología Química (CSIC-UPV), Valencia, Spain.*

²*Max Planck Institute KOFO, Müllheim an der Ruhr, Germany*

prieto@itq.upv.es

Introduction.

Cu-based catalysts are industrially applied to convert syngas mixtures (CO₂/CO/H₂), while the conversion of single-carbon-oxide CO₂/H₂ and CO/H₂ feeds attracts increasing attention in the context of emerging power-to-X technologies. Despite the established character of these catalyst systems for methanol synthesis, the nature of the metal-oxide promotion effects, as well as the prevailing reaction mechanism and optimal catalyst design for CO₂ vs CO hydrogenation, remain open scientific questions.[1] Herein, we extend our studies on the mechanistic role of the electron withdrawing character (acidity) of Lewis acid sites (LAS) at the Cu/oxide periphery,[2] as a means to rationalize mechanistic similarities and differences for CO₂ and CO hydrogenation reactions.

Experimental/methodology.

A series of model catalysts consisting of Cu nanoparticles dispersed on various transition metal oxide overlays coated on a common γ -Al₂O₃ substrate (1.5Cu_{at}/MO_x@Al₂O₃, MO_x, M=Ta, Zr, Sc and Y) was synthesized as reported earlier (**Figure 1**).[2] Oxide surface Lewis acidity was quantified by UV-Vis spectroscopy using 1,2-dihydroxyanthraquinone as probe molecule. *In situ* FTIR was conducted to assess the nature and stability of surface species formed under reaction conditions. Catalytic tests were performed in a stained steel gas-phase reactor (H₂/CO₂=3, H₂/CO=2, WHSV=1-3 h⁻¹, T=503-523 K, P=25 bar). H/D kinetic isotope effects were studied under these reaction conditions replacing H₂ for D₂ in the feed. Initial product formation rates were determined by extrapolating experimental formation rates to zero contact time (hence zero CO_x conversion) at any reaction temperature. Kinetic rate constants for product formation were derived from the corresponding formation rates applying the power law kinetic reaction rate. Apparent activation energies (E_{app}) were determined from the corresponding temperature-dependent reaction rate constants through the application of the Arrhenius formalism with the Schwab correction.

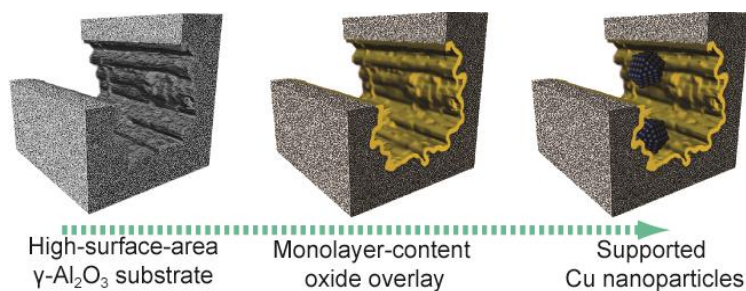


Figure 1: Schematics of the model catalyst design approach. [2]

Results and discussion.

Independently from the identity of the carbon oxide in the feed, the apparent activation energy for methanol formation decreased rather linearly with increasing the electron withdrawing character of the *cus* on the oxide support (**Figure 2a**). These comparable trends for E_{app} suggest a mechanistic parallelism for the hydrogenation of both CO_x , i.e., in both cases, LAS (likely at the Cu/oxide periphery) are involved in a kinetically relevant step which becomes facilitated by LAS with stronger electron withdrawing character, particularly so for CO_2 hydrogenation.

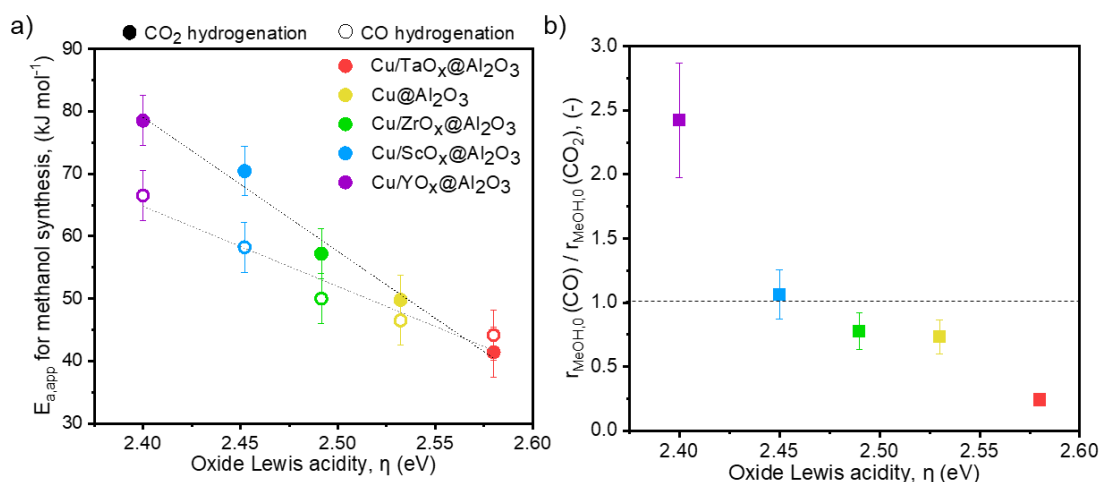


Figure 2: Evolution of a) the apparent activation energy for methanol formation, and b) ratio of initial methanol formation rates for CO/H_2 and CO_2/H_2 feeds at 513 K, as a function of the relative electron withdrawing character of the oxide support LAS (quantified by the IMCT energy of adsorbed 1,2-dihydroxy-9,10-anthracenedione as probe (η)).

However, despite the mechanistic similarities suggested previously, initial methanol formation rates did show remarkable differences for CO_2 and CO feeds (**Figure 2b**). Oxides of stronger electron donating capacity are notably more effective hydrogenating CO than CO_2 and vice versa. Particularly, less acidic *cus* sites, e.g., $Cu/YO_x@Al_2O_3$ catalyst, boost the formation of methanol up to 2.5 times when using CO rather than CO_2 as carbon source. This trend suggests differences in either TOF or the number and type of active sites at work when methanol is produced by converting either CO_2/H_2 or CO/H_2 gas feeds. Besides, H/D kinetic isotope effect (KIE) values also display noteworthy differences for CO and CO_2 hydrogenation. Whilst a normal KIE ($KIE > 1$) is observed for a CO feed, CO_2 hydrogenation is strongly affected by the H/D exchange with an inverse $KIE < 0.6$ independently from the electron withdrawing character of the *cus* sites. These clear differences not only suggest that either the C-H bond breaking, or formation is involved in the RDS for both carbon sources, but also that additional equilibrium steps, where H adatoms are involved, might play a fundamental role in the mechanism pathway for CO_2 hydrogenation ($KIE \ll 1$). These findings propose mechanistic similarities and differences for the hydrogenation of both CO_x and underscore the involvement of Lewis centers within the metal-oxide promotion effects.

Acknowledgments

The Spanish Ministry of Universities is acknowledged for the FPU PhD scholarship n° FPU19/02897

References

- [1] Kunkes, E.L.; Studt, F.; Abild-Pedersen, R.; Schlögl, R.; Behrens, M.; J Catal 2015, 328, 43-48
- [2] Kim, J.; Sarma, B.; Andrés, E.; Pfänder, N.; Concepción, P.; Prieto, G.; ACS Catal 2019, 9, 10409-10417

NUEVOS DISEÑOS PARA CATALIZADORES Ru/M-CeO₂ (M= Pr, Tb, Zr) ALTAMENTE DISPERSOS. COMPORTAMIENTO EN LA REACCIÓN DE HIDROGENACIÓN DE CO₂.

R. Nuez, A. Molina, S. Khannyra, D. Goma, J.J. Calvino, M.P. Yeste, G. Blanco, J.M. Pintado, M.A. Cauqui

Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica y Química Inorgánica, Facultad de Ciencias, Universidad de Cádiz, Puerto Real (Cádiz), España
rafa.nuez@uca.es

La hidrogenación de CO₂ es un proceso ampliamente estudiado que ha recobrado una especial relevancia al ofrecer la posibilidad de valorizar este gas de efecto invernadero mediante su combinación con el hidrógeno verde obtenido de la electrolisis del agua. Son distintos los productos que pueden obtenerse mediante esta reacción según prevalezca la vía de la metanación (CH₄), el proceso inverso de la reacción de desplazamiento de gas de agua (CO), o la formación de metanol¹. En esta contribución se estudia el comportamiento en hidrogenación de CO₂ de catalizadores Ru/CeO₂ modificados con Pr, Tb y Zr.

Los sistemas investigados han sido especialmente diseñados para obtener información acerca de la influencia en el proceso de los principales parámetros que controlan tanto los niveles de conversión como, sobre todo, la selectividad hacia alguno de los productos de reacción antes comentados. Así, por ejemplo, el óxido de CeO₂ empleado como soporte se ha obtenido mediante un método hidrotermal que ha permitido, a partir del control de la morfología de sus partículas, homogeneizar el tipo de plano preferentemente expuesto en superficie. Se obtuvieron de esta manera nanocubos de CeO₂ con un tamaño promedio de 50 nm, cuyas caras exponen planos {1 0 0} (S_{BET} = 17 m²/g). Esta superficie fue además modificada mediante la incorporación de elementos como Pr, Tb ó Zr. Este segundo elemento, en proporción de un 10% molar respecto al Ce, se incorpora mediante impregnación incipiente y posterior calcinación, obteniéndose finalmente una delgada capa de óxido mixto en superficie con propiedades singulares diferenciadas respecto al CeO₂ puro. Por último, la fase metálica, Ru, se incorpora igualmente mediante impregnación a humedad incipiente. El empleo de una carga reducida (0,15% en peso) tiene como objetivo conseguir sistemas en los que el Ru se dispone de forma atómicamente dispersa o formando pequeños agregados de átomos. Ello permite no solo optimizar el uso de este elemento de elevado coste, sino también disponer de centros activos muchos más homogéneos en relación con sistemas con menor dispersión y distribuciones de tamaños de partículas mucho más amplias.

La Figura 1 recoge, a modo de ejemplo, detalles del catalizador Ru/Tb-CeO₂ obtenidos mediante HAADF-STEM y EDX.

Se han realizado estudios de actividad catalítica en el rango de temperaturas 200-500°C, y los resultados preliminares se recogen en la Figura 2. Como se puede observar, a pesar de la baja carga metálica empleada, los valores de conversión están por encima del 50% para temperaturas de reacción superiores a 300°C. El mejor comportamiento se observa para el catalizador modificado con Zr, el cual presenta una conversión de CO₂ del 67% a 300°C. Este catalizador presenta igualmente mayor selectividad hacia la metanación, siendo del 100% en el rango de temperaturas más bajas.

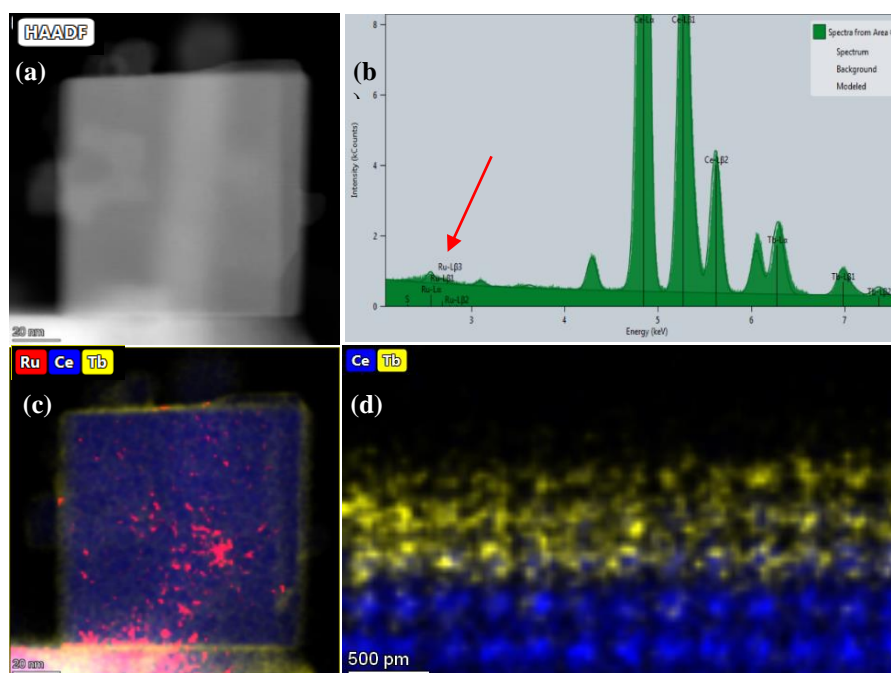


Figura 1. Imagen *HAADF-STEM* (a), espectro (b) y mapa composicional por *EDX* (c) obtenidos para el catalizador Ru/Tb-CeO₂. La imagen de la figura (d) muestra un detalle composicional por *EDX* de la superficie de la partícula mostrada en la imagen (c).

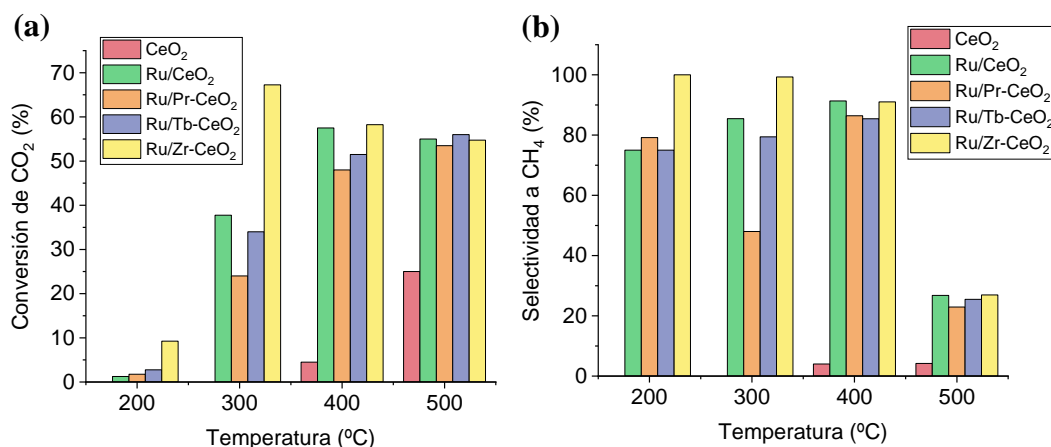


Figura 2. Conversión de CO₂ (a) y selectividad a CH₄ (b) para los diferentes sistemas. Pretratamiento reductor a 350 °C, 1 h, en flujo de H₂ (5%)/Ar. Experimento con flujo de 40mL/min (4% vol. H₂, 1% vol. CO₂ y balance con He) y 16,000 cm³g⁻¹h⁻¹ *WHSV*.

Se discutirán detalles de caracterización nanoestructural y nanoquímica que permitirán arrojar luz sobre la influencia de las distintas variables de diseño en el comportamiento en la reacción, fundamentalmente desde el punto de vista de la selectividad.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido realizado bajo el proyecto PID2020-113006-RB-I00 financiado por MCIN/AEI/10.13039/501100011033. Los estudios TEM/STEM se han realizado en el DME-UCA, nodo de la Infraestructura Integrada de Microscopía Electrónica de Materiales (ELECMI).

Bibliografía

1. S. Kattel et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **2017**, 139, 9739-9754.

NI STABILISED ON INORGANIC COMPLEX STRUCTURES BASED ON CERIUM AND ZIRCONIUM FOR DRY REFORMING OF METHANE

J.L. Martín-Espejo¹, L.P. Merkouri², J. Gándara-Loe¹, J.A. Odriozola¹, T. R. Reina¹, L. Pastor-Pérez¹

¹*Department of Inorganic Chemistry and Material Sciences Institute of Seville, University of Seville-CSIC, Seville, 41092, Spain.*

²*Department of Chemical and Process Engineering, University of Surrey, Guildford, GU2 7XH, United Kingdom.*

juanluis.martin@icmse.csic.es

The transition to low carbon societies demands advanced materials for CO₂ and CH₄ emissions depletion. Dry reforming of methane (DRM), Equation 1, represents an appealing route for CO₂ and CH₄ conversion to a value-added product, i.e., syngas. Noble metals (e.g., Pd, Ru, Rh or Pt) are typically used for this purpose since they are quite active for DRM but, due to their scarcity and price, the use of transition metals, such as Ni, have extensively been researched. Coke deposition and sintering of the active phase are the main culprits for Ni-based formulations, compromising their stability and activity [1]. In this work, the stabilisation of nickel at different loadings from x= 0 to 15 wt.% in cerium zirconate inorganic complex structures (CZN_x) is investigated as strategy to develop robust Ni-based DRM catalysts, using a modified version of Pechini's method. A special notation is chosen and the catalysts will be referred as CZ, CZN5, CZN10, CZN12 and CZN15 for 0, 5, 10, 12.5 and 15 wt.% of Ni, respectively [2].



An exhaustive characterisation study was performed. Chemical composition was calculated via ICP-OES, observing metal loading of Ni in the catalysts close to the nominal values, witnessing the successful preparation method. Textural properties were studied, observing a noteworthy low surface area for all the synthesised catalysts ($S_{\text{BET}} = 3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), which is remarkable since these catalysts are active for DRM despite the low surface area. Regarding the XRD analysis (**Figure 1.A**), it is noted that the incorporation of Ni produces a change in the final structure of the cerium zirconate oxide, incrementing the lattice parameter of the material. Different crystalline phases are formed depending on the amount of Ni incorporated. In addition, nickel clusters are distributed in the lattice structure, interacting differently with the oxide species. This information is corroborated by TPR-H₂ (**Figure 1.B**). Ni crystallite size was discovered to be homogeneous for all the catalysts, no bigger than 35 nm and well-dispersed on the surface of the inorganic structure. Raman was performed, observing three distinguishable peaks corresponding to cerium zirconate oxide structure. In order to confirm metal dispersion, CO and H₂ quimisorption studies were carried out. To visualise the morphology and distribution of active phase of the catalysts, SEM and EDX element mapping distribution analyses were performed in the reduced catalysts.

The reduced catalysts were tested under DRM reaction conditions and, despite the low surface area, the materials are considered to be active. Firstly, the effect of the temperature was examined at a temperature range from 500 to 800 °C. Due to the endothermic nature of the reaction, both CO₂ and CH₄ conversions increase with temperature. Stability tests over 48 h at 600 and 800 °C were performed, observing commendable conversions levels (**Figure 2**). The best catalysts, CZN5 and CZN10, were chosen to perform long-term stability tests over 100 h at 600 and 800 °C.

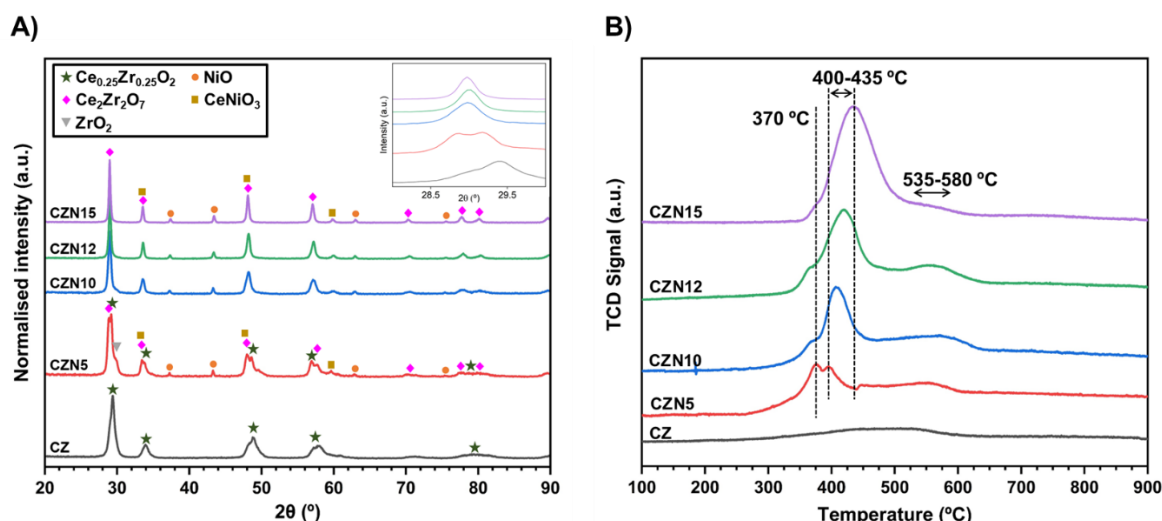


Figure 1. A) Normalised XRD pattern of the calcined catalysts. B) H₂-TPR profile of the calcined catalysts.

In general, catalytic results showed that the catalysts displayed excellent stability for long term runs. At 600 °C, signs of deactivation are observed whereas 800 °C conversion displayed promising levels over time. According to post-reaction XRD, the catalysts preserved their crystalline structure upon 48 and 100 h of continuous operating displaying commendable catalytic activity thus making them appealing for real DRM applications. Carbon deposition is the main cause of catalytic deactivation at 600 °C based on TEM images and TPO studies.

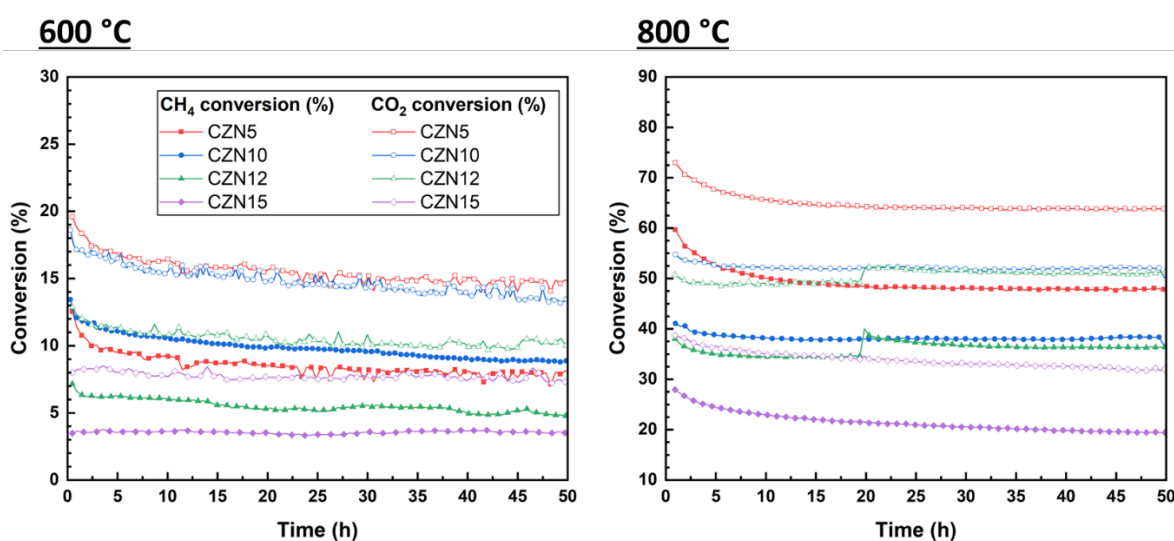


Figure 2. Stability test of CZNX series over 48 h at 600 and 800 °C. Reaction conditions: P = 1 atm, N₂:CH₄:CO₂ 2:1:1, WHSV = 30 L g⁻¹ h⁻¹.

All in all, this work showcases a strategy to design thermally stable catalysts being able to withstand DRM conditions and deliver high quality syngas for long-term operations.

Acknowledgements

Financial support for this work was gathered from grant PID2019-108502RJ-I00 and grant IJC2019-040560-I both funded by MCIN/AEI/10.13039/501100011033 by ESF Investing in your future.

References

- [1] Le Saché, E. et al. Applied Catalysis B: Environmental 2018, volume 236, 458-465.
- [2] Martin-Espejo, J.L. et al. Journal of Environmental Sciences 2023, In press

ISOTOPIC TRANSIENT KINETIC STUDY OF CO₂ HYDROGENATION OVER Ga-PROMOTED Cu/SiO₂ CATALYSTS

D. Gómez^{1,2}, P. Concepción², M. Ortega³, R. Jiménez¹, A. Karelavic¹

¹ Carbon and Catalysis Laboratory (CarboCat), Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Universidad de Concepción, Chile.

² Instituto de Tecnología Química, Universitat Politècnica de València-Consejo Superior de Investigaciones Científicas (UPV-CSIC), Avenida de los Naranjos s/n, 46022 Valencia, Spain.

³ Laboratory of Thermal and Catalytic Processes (LPTC), Wood Engineering Department, Faculty of Engineering, Universidad del Bio-Bio, Concepción, Chile.
akarelov@udec.cl

Introduction

Methanol synthesis from CO₂ and H₂ is an emerging topic because it contributes to a decrease in greenhouse gas net emissions. Gallium has been recognized as a promoter of methanol synthesis in catalysts based on copper, nickel and palladium, significantly increasing the activity and selectivity for methanol formation compared to catalysts with the base metal without gallium. The mechanism of Ga promotion in the CO₂ hydrogenation to methanol is still under discussion, although some theories have been put forward, such as: i) Ga improves Cu dispersion by preventing the sintering of Cu crystallites during the reaction (1, 2), ii) Ga₂O₃ on the surface facilitates the stabilization of Cu⁰ and Cu⁺ species simultaneously (3), iii) improvement of the electronic promotion of Cu (1) and iv) the formation of Lewis acid sites to assist in the activation of molecular hydrogen (4). It has been proposed that Ga³⁺ acts as a structural promoter in Cu/ZnO/Ga₂O₃ catalysts for methanol synthesis, which increases the number of active sites, but does not modify their nature (2). Consequently, the addition of Ga₂O₃ leads to a general increase in selectivity towards methanol compared to pure Cu. However, the nature of the active site for Ga-promoted Cu catalysts is still a matter of debate. Moreover, an additional effect scarcely reported in the literature is the dynamic behavior of Ga atoms under reaction conditions, favoring the formation of CuGa alloyed species or the segregation of GaO_x surface oxides in close interaction with the metal. To identify these effects, we performed a systematic study based on the addition of ultra-low Ga amounts on a Cu/SiO₂ catalyst studying the mechanism and the nature of active sites by the combination of operando spectroscopic studies combined with kinetic catalytic studies.

Materials and Methods

Silica-supported Cu and CuGa catalysts were prepared by incipient wetness impregnation method with the addition of triethanolamine. The catalysts were characterized by ICP-OES, XRD, TEM, H₂-TPR, N₂O-titration, *quasi-in situ* XPS, *in situ* DRIFTS-CO and DRIFTS-CO₂. The CO₂ hydrogenation was carried out in a fixed bed reactor in differential operation at 220-280°C, 8 bar, H₂/CO₂=3 and 1.67 cm³ g_{cat}⁻¹s⁻¹. The effluent was analyzed online with GC (SRI8610C). *In situ* and *operando*-DRIFTS measurements were performed using a low volume *in situ* diffuse reflectance cell (Harrick) at 220°C, H₂/CO₂ = 3 and 6 bar. The gaseous effluent was analyzed in a mass spectrometer (Omnistar GSD 320) and IR spectra were collected simultaneously. SSITKA experiments were performed in a low volume *in situ* cell at 220°C, H₂/CO₂=7, 3 bar and 6.3-12.5 cm³ g_{cat}⁻¹s⁻¹.

Results and Discussion

The effect of low contents of Ga loaded on Cu/SiO₂ catalysts was studied for the CO₂ hydrogenation. The use of TEA contributed to the formation of uniformly distributed Cu

nanoparticles with a mean cluster size between 6.0 and 6.6 nm, and distributions less than 2.0 nm standard deviation. The incorporation of Ga on Cu/SiO₂ catalysts increased the CO₂ hydrogenation rate to methanol five times, while it did not modify the CO formation rate (**Figure 1a**). Consequently, Ga modifies the nature of the active sites for methanol formation without affecting CO₂ conversion but changing the selectivity to methanol from 1% for Cu to 8% for CuGa(0.20). This is supported by the apparent activation energy of methanol formation, which was significantly reduced from 55 kJ mol⁻¹ for Cu to 33 kJ mol⁻¹ for CuGa(0.20), while that of CO practically did not change (ca. 76 kJ mol⁻¹) (**Figure 1b**). According to IR studies, on the unpromoted Cu catalyst methanol is formed mainly on Cu⁰ through the formate pathway, while in Cu-Ga₂O₃/SiO₂ new active sites were generated “*in situ*” at the Cu-Ga₂O₃ interface that favored carboxyl intermediates and the reverse water-gas shift (RWGS + CO-Hydro) pathway. Through SSITKA it was confirmed that Ga contributed positively to the formation and stabilization of new interface sites that were more active for the methanol formation, with an intrinsic isotopic velocity of 3.3 × 10⁻⁶ s⁻¹ for Cu at 2.3 × 10⁻⁵ s⁻¹ for CuGa(0.20). However, the activity of the CO sites remained nearly constant with a TOF^{SSITKA} of ca. 2.6 × 10⁻⁴ s⁻¹ (**Figure 1c**). In addition, it was possible to verify that with the incorporation of Ga there was a small reduction in the number of CO formation sites that was reflected in the surface concentration of CO intermediates (0.16 μmol g_{cat}⁻¹ (Cu) to 0.12 μmol g_{cat}⁻¹ (CuGa(0.20))). These sites ended up transforming into new methanol formation sites responsible for the increase in the surface concentration of methanol intermediates (0.10 μmol g_{cat}⁻¹ (Cu) to 0.90 μmol g_{cat}⁻¹ (CuGa(0.20))), which were identified as Cu sites at the interface with Ga₂O₃. In summary, this work shows the formation of new active sites driven by *in situ* catalyst restructuring under reaction conditions, and opens new perspectives in the study of this type of materials under operando conditions.

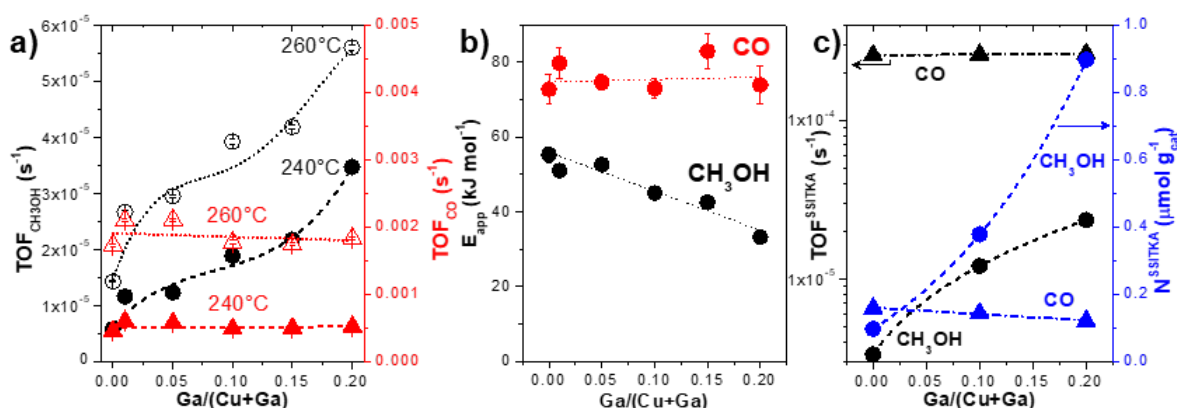


Figure 1. a) Effect of gallium loading on the intrinsic rate of methanol and CO formation. b) Apparent activation energy of the CO₂ hydrogenation to methanol and CO. c) Amount of surface intermediates (N^{SSITKA}, blue) and the intrinsic rate of transformation of the intermediaries on the surface (TOF^{SSITKA}, black) as a function of the Ga content on Cu. Ga content is expressed as Ga/(Cu+Ga) molar ratios.

References

1. M. M. J. Li, Z. Zeng, F. Liao, X. Hong, S. C. E. Tsang, Enhanced CO₂ hydrogenation to methanol over CuZn nanoalloy in Ga modified Cu/ZnO catalysts. *J. Catal.* **343**, 157–167 (2016).
2. J. Schumann, M. Eichelbaum, T. Lunkenbein, N. Thomas, M. C. Álvarez Galván, R. Schlögl, M. Behrens, Promoting strong metal support interaction: Doping ZnO for enhanced activity of Cu/ZnO:M (M = Al, Ga, Mg) catalysts. *ACS Catal.* **5**, 3260–3270 (2015).
3. J. Toyir, P. R. De la Piscina, J. L. G. Fierro, N. Homs, Catalytic performance for CO₂ conversion to methanol of gallium-promoted copper-based catalysts: influence of metallic precursors. *Appl. Catal. B Environ.* **34**, 255–266 (2001).
4. V. B. Kazansky, I. R. Subbotina, A. A. Pronin, R. Schlögl, F. C. Jentoft, Unusual infrared spectrum of ethane adsorbed by gallium oxide. *J. Phys. Chem. B.* **110**, 7975–7978 (2006).

LEACHING IN SPECIFIC FACETS OF ZIF-67 AND ZIF-L ZEOLITIC IMIDAZOLATE FRAMEWORKS DURING THE CO₂ CYCLOADDITION WITH EPICHLOROHYDRIN

J.J. Delgado Marín, A. Rendón-Patiño, V. Kumar Velisoju, G. Sathish Kumar, N. Zambrano, M. Rueping, J. Gascón, P. Castaño, J. Narciso, E.V. Ramos-Fernández


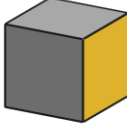
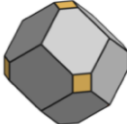

¹ Instituto Universitario de Materiales de Alicante, Universidad de Alicante, San Vicente del Raspeig, Spain

² KAUST Catalysis Center, King Abdullah University of Science and Technology, Thuwal, Saudi Arabia
 enrique.ramos@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 catalysed by Lewis acid sites with the help of nucleophilic (co-catalyst). ZIF-8 and ZIF-67 are MOF very active as catalysts in this reaction although they do not have coordinative unsaturated sites or catalytically active functional groups. In addition, the pore opening of the structure is around 0.3 nm, which makes it difficult the diffusion. The scientific community generally ascribes the origin of this catalytic activity to defects in the ZIF crystals on the outer surface. So in this study, we decided to prepare crystals that ended up with different facets, to see which one was more active and thus be able to design better catalysts. What we found was that the crystals were easily degraded by the {100} facet and the leached species are the true origin of the catalytic activity.

Four types of ZIF-67 have been synthesized: nanocubes (ZIF-67-NC), truncated rhombic dodecahedrons (ZIF-67-TRD), rhombic dodecahedrons (ZIF-67-RD) and ZIF-L, all of them with a different concentration of facets {100} (Table 1). The catalysts have been tested in the cycloaddition of CO₂ with epichlorohydrin, at 15 bar of CO₂ and 120°C. The stability of the catalyst in the reaction was studied by hot filtering test, analyzing results of ICP-MS, FTIR and microscopy before and after reaction.

Table 1. Types of ZIF-67 synthesized.
 Yellow facet represents {100} facet.

	ZIF-L
	ZIF-67-NC
	ZIF-67-TRD
	ZIF-67-RD

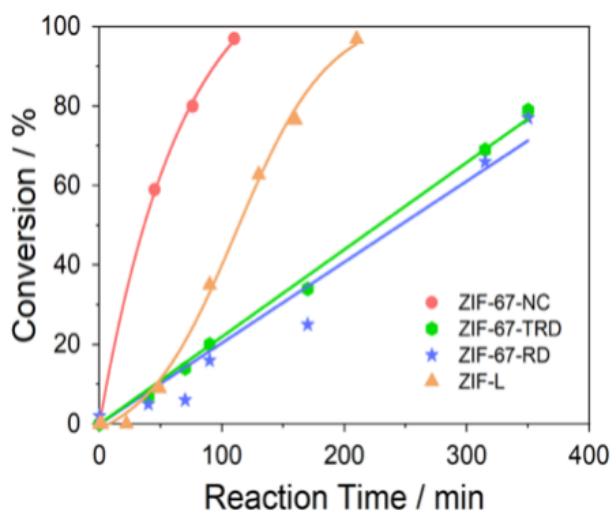


Figure 1. Cycloaddition of CO₂ with epichlorohydrin.

Figure 1 shows the conversion of epichlorohydrin, with ZIF-L and ZIF-67-NC being the most active catalysts. The diffraction patterns of the used samples do not change with respect to the freshly prepared ones. This may be a false proof of stability. If we look at the SEM images (Figure 2), we see that the ZIF-67-NC sample, which ends in the {100} facet, degrades considerably. When we analyse the reaction mixture (ICP-MS) we also see that there is a considerable amount of Co in the reaction mixture. The same is true for the other samples. In all cases the samples were degraded by the {100} facet.

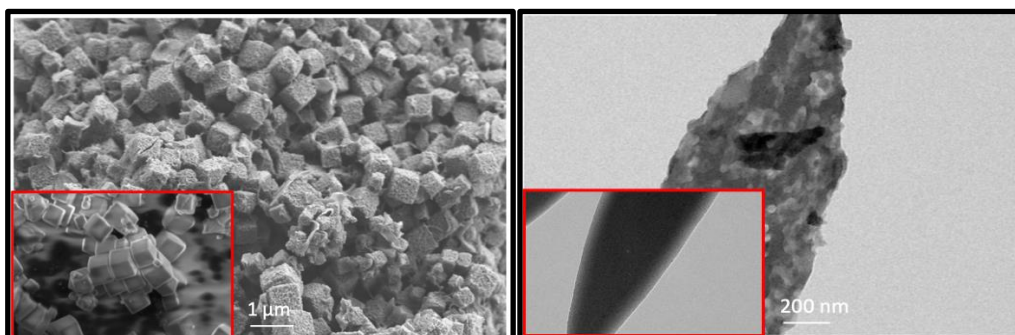


Figure 2. SEM image of ZIF-67-NC (left) and ZIF-L (right).

Thus, it can be concluded that leaching of some constituents of the MOF results in the formation of species in solution that are much more active than the MOF itself. In addition, the exposed facets on the MOF crystal play a large role, with the {100} facet degrading much faster (Figure 3).

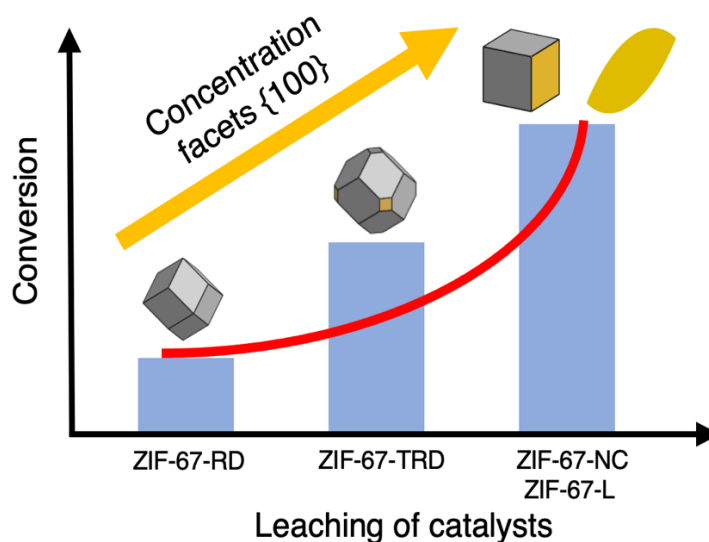


Figure 3. Schematic diagram.

COMPORTAMIENTO DE NÍQUEL SOPORTADO SOBRE HIDROXIAPATITA ENRIQUECIDA CON CALCIO EN PROCESOS INTEGRADOS DE CAPTURA Y UTILIZACIÓN DE CO₂

Z. Boukha, A. Bermejo-López, U. De La Torre, J.R. González-Velasco

Universidad del País Vasco/Euskal Herriko Unibertsitatea, Barrio Sarriena S/N, 48940, Leioa (Bizkaia)

juanra.gonzalezvelasco@ehu.eus

Introducción

La implementación de estrategias para la reutilización del CO₂ emitido se presenta como una solución viable para reducir sus concentraciones globales actuales a niveles aceptables¹. En este sentido, el uso de hidrógeno renovable para convertir CO₂ en gas natural sintético (GNS) se considera como una de las estrategias más atractivas¹. Entre las diferentes rutas propuestas en la literatura, la captura y utilización de CO₂ para metanación (CCU) y la captura y utilización integrada de CO₂ para metanación (ICCU) representan las estrategias más prometedoras². La tecnología CCU es apropiada para tratar una fuente de carbono libre, abundante y no tóxica. Por ello, las fuentes de CO₂ compuestas de mezclas complejas requiere, necesariamente, una etapa de purificación, lo que supone un aumento del coste del suministro de CO₂. Por el contrario, la operación ICCU, permite reciclar in situ los gases residuales de la combustión, aprovechando el calor residual generado, alternando un periodo de adsorción de CO₂ y un posterior periodo de reducción con H₂, mediante la utilización de un material de doble función (DFM). Los DFMs deben contener un soporte de alta área específica, un adsorbente con una distribución adecuada de centros básicos y un metal activo para la hidrogenación³. En este sentido, el Ca y el Ni se presentan como elementos contrastados para el almacenamiento de CO₂ y su reducción a CH₄ con H₂, respectivamente. En los últimos años, el uso de materiales de hidroxiapatita (HAP) como soportes catalíticos se considera una alternativa prometedora a los soportes tradicionales debido a sus propiedades ventajosas, como la estabilidad térmica, la capacidad de intercambio iónico, la baja solubilidad en agua y una química superficial ajustable³. En el presente estudio, investigamos el efecto del enriquecimiento superficial de la HAP con Ca sobre el rendimiento catalítico de un sistema Ni/HAP para la metanación de CO₂, operando en condiciones de CCU e ICCU. En este resumen se presentan únicamente los datos relativos al proceso CCU.

Experimental

El soporte HAP de composición estequiométrica (Ca/P=1,67) fue sintetizado mediante el método de coprecipitación, utilizando soluciones acuosas de Ca(NO₃)₂·4H₂O (1 mol L⁻¹) y (NH₄)₂HPO₄ (0,6 mol L⁻¹). El pH de la suspensión se ajustó a 10 usando una solución de amoníaco y la mezcla se agitó vigorosamente a 80 °C durante 16 h. El sólido recuperado se lavó con agua destilada y se secó a 120 °C durante 12 h. La muestra HAP resultante fue finalmente tratada en aire a 500 °C durante 4 h. Para la preparación de los catalizadores Ni/Ca(x)/HAP se prepararon en primer lugar cuatro muestras de HAP dopadas con Ca mediante impregnación de Ca(NO₃)₂·4H₂O (contenidos nominales de Ca=1, 2, 3 y 4% en peso). Las muestras se secaron a 120 °C durante 12 horas y se calcinaron durante 4 horas a 500 °C. Finalmente, los catalizadores Ni/Ca(x)/HAP con carga nominal de Ni de 3,3% en peso se prepararon por impregnación de Ni(CH₃COO)₂·4H₂O sobre la HAP sintetizada y las cuatro muestras de Ca(x)/HAP, siendo éste el contenido de Ni óptimo para la reacción de metanación de CO₂³. Las muestras resultantes de Ni/Ca(x)/HAP se secaron a 120 °C, durante 12 h, y luego se trataron al aire a 500 °C durante 4 h. Para su activación los catalizadores se sometieron a una reducción en un flujo de 20% H₂/He a 500 °C

(10 °C min⁻¹) durante 2 h. Los catalizadores de Ni/Ca(x)/HAP resultantes se han caracterizado mediante una amplia batería de técnicas complementarias, incluidas BET, XRD, H₂-TPR, CO₂-TPD, TPSR, TEM y XPS. Los catalizadores (160-250 μm) se probaron en el proceso CCU. Los experimentos se han llevado a cabo en un reactor de lecho fijo funcionando a presión atmosférica, con una GHSV = 30.000 cm³ g⁻¹ h⁻¹ (80 cm³ min⁻¹ de H₂, 20 cm³ min⁻¹ de CO₂ y 25 cm³ min⁻¹ de He), a temperaturas comprendidas entre 200 y 500 °C. Los productos de la reacción se analizaron con un cromatógrafo equipado con un TCD. Los catalizadores (300-500 μm) también han sido testeados en la operación cíclica de adsorción de CO₂ e hidrogenación a CH₄ (ICCU) según la secuencia: 1 min (10%CO₂/Ar) + 2 min (purga bajo Ar) + 2 min (10% H₂/Ar) + 1 min (purga bajo Ar) [Q: 1200 ml/min (45.000 h⁻¹)]. Las concentraciones de los productos han sido determinadas mediante un analizador FTIR MultiGas 2030.

Resultados y discusión

Los resultados de caracterización muestran una pérdida de la superficie BET en las muestras promovidas con Ca, respecto a la muestra monometálica. Los análisis XRD han confirmado que el pretratamiento empleado para la activación de los catalizadores conduce a una completa reducción de las fases de Ni soportadas. Los estudios de TPR-H₂ y TPD-CO₂ han elucidado el papel jugado por el calcio como promotor químico del sistema investigado, donde se han puesto de manifiesto dos hechos relevantes. En primer lugar, en los estudios de TPR-H₂, se ha observado un aumento sistemático del consumo de H₂ a medida que incrementa el contenido de Ca. En segundo lugar, mediante los estudios de TPD-CO₂, se ha concluido que la adición de Ca incrementa drásticamente tanto la densidad de los centros básicos superficiales como su fuerza. La Figura 1 muestra la conversión de CO₂ y la selectividad a CH₄ y CO a distintas temperaturas sobre las muestras con diferentes contenidos de Ca (0-4%), donde se concluye que el contenido de Ca añadido presenta un valor óptimo equivalente a 2%, alcanzándose valores de conversión próximos al equilibrio termodinámico a 400 °C. De este modo, la actividad se puede ordenar según la secuencia siguiente: Ni/Ca(2)/HAP > Ni/Ca(3)/HAP > Ni/Ca(1)/HAP > Ni/HAP > Ni/Ca(4)/HAP.

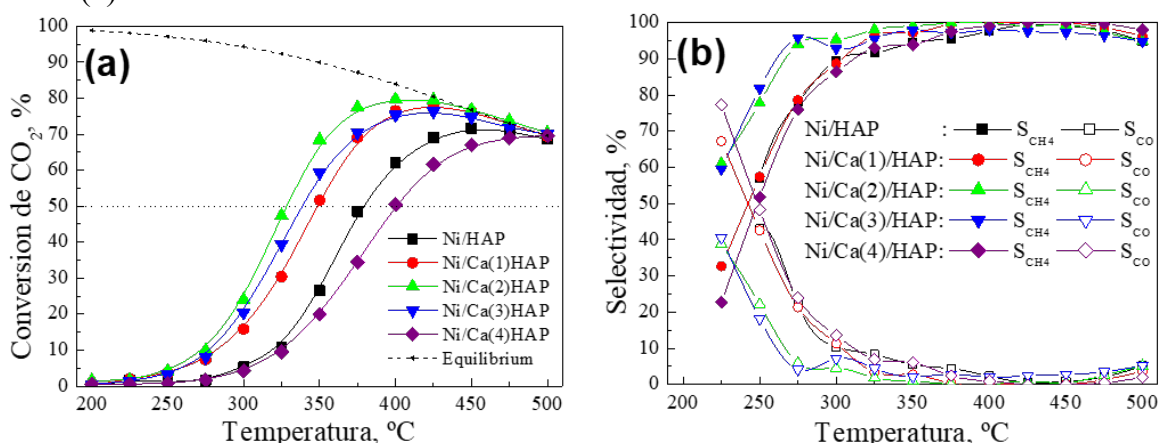


Figura 1. Actividad de los catalizadores Ni/Ca(x)/HAP en la reacción de la metanación de CO₂ (b) evolución de la selectividad a CH₄ y CO.

Agradecimientos

Los autores agradecen al Ministerio de Ciencia e Innovación de España (Proyecto PID2019-105960RB-C) y Gobierno Vasco (Proyecto T15029-22) por su apoyo económico.

Referencias

- [1] S. B. Walker et al., *Sustain. Energ. Technol. Assess.* **20** (2017) 25-32.
- [2] S. Sun et al., *Sustain. Energy Fuels* **5** (2021) 4546-4559.
- [3] Z. Boukha et al., *Appl. Catal. B-Environ.* **314** (2022) 121500.

CATALIZADORES DE TiO₂/Al-PILC SINTETIZADOS A PARTIR DE UNA FUENTE NO CONVENCIONAL DE ALUMINIO Y APLICADOS EN LA FOTODEGRADACIÓN DE COMPUESTOS ORGÁNICOS

A. Gil, Y. Cardona, S.A. Korili

*INAMAT², Departamento de Ciencias, Edificio de los Acebos, Universidad Pública de Navarra, Campus de Arrosadía, 31006-Pamplona
andoni@unavarra.es*

Hoy en día muchas fuentes de agua están contaminadas con una gran cantidad de compuestos, incluyendo compuestos orgánicos como los fenólicos, considerados contaminantes peligrosos prioritarios, tales como el triclosán (TCS), el 2,6-diclorofenol (2,6-DCP) y el bisfenol A (BPA), entre otros. Los métodos para reducir su presencia en el agua incluyen métodos biológicos, físicos y químicos. Los procesos de oxidación avanzada (POA) se basan en la producción y uso de radicales hidroxilos con agentes oxidantes. Uno de estos procesos es la fotodegradación catalítica, en la que se requiere un fotocatalizador semiconductor, como el TiO₂, para lograr la oxidación del contaminante. El uso de TiO₂ presenta como ventajas su baja toxicidad, alta estabilidad química, bajo coste económico, fotoestabilidad, biocompatibilidad y rendimiento catalítico. En los últimos años, se han propuesto varias modificaciones con la finalidad de mejorar la eficiencia fotocatalítica del TiO₂, entre ellas se puede citar incrementar la dispersión del TiO₂ en sólidos porosos. Entre estos sólidos, se encuentran los minerales de arcilla y las arcillas pilareadas.

La montmorillonita (Mt) es una esméctica que puede adsorber o intercambiar cationes y moléculas entre sus capas y la superficie externa. Las arcillas pilareadas (PILC) son arcillas modificadas químicamente, en las cuales primero se han cambiado los cationes intercambiables en el espacio entre capas de la arcilla por grandes polioxocaciones mediante una reacción de intercambio catiónico y estos se han convertido en pilares rígidos mediante calcinación. Estos sólidos presentan estructuras estables por el tratamiento a alta temperatura. Debido a su porosidad y características mejoradas en comparación con las arcillas utilizadas para sintetizarlas, las PILC se han estudiado y utilizado como catalizadores y adsorbentes en varias aplicaciones. El TiO₂ se puede incorporar a las arcillas mediante formación de pilares o la formación de óxidos dispersos mediante métodos de impregnación, precipitación, sol-gel, etc.

El uso de PILC en lugar de arcillas en la síntesis de nanocompuestos de TiO₂ es una alternativa atractiva debido a las características mejoradas de PILC en comparación con las arcillas iniciales. No obstante, es un campo casi inexplorado. Este estudio compara una arcilla (Mt) y tres Al-PILC sintetizadas a partir de la misma, como soportes catalíticos para estudiar la fotodegradación de TCS, BPA, and 2,6-DCP bajo la irradiación de luz tanto UV como VIS. Dos de las Al-PILC se han sintetizado a partir de escorias salinas de aluminio que son el principal residuo obtenido en el proceso de producción de aluminio secundario y se consideran residuos peligrosos. Este modelo de gestión de residuos industriales se encuadra de pleno en la denominada Economía Circular.

Los cuatro sólidos comparados como soportes catalíticos (Mt, Al-PILC_{CM}, Al-PILC_{BE} y Al-PILC_{AE}) se secaron inicialmente a 150 °C durante 12 h. Los soportes Al-PILC_{BE} y Al-PILC_{AE} se obtuvieron a partir de la intercalación y pilarización de Mt a partir de disoluciones

de Al extraído de la escoria salina bajo condiciones básicas (NaOH, 2 mol/dm³, 2 h, condiciones de reflujo) y ácidas (HCl, 2 mol/dm³, 2 h, condiciones de reflujo). TiO₂/Mt y TiO₂/Al-PILC se sintetizaron mediante impregnación húmeda seguida de calcinación. Para TiO₂/Mt, se utilizaron cuatro porcentajes en masa de Ti (1, 5, 10 y 20 %) y para TiO₂/Al-PILC se usaron 10 y 20% Ti. Los sólidos impregnados fueron secados (a 100 °C durante 8 h y a 150 °C durante 12 h) y posteriormente calcinados (a 500 °C durante 4 h, 1 °C/min).

Se realizaron pruebas de fotólisis (ausencia de catalizador) y adsorción (ausencia de luz). Los ensayos fotocatalíticos se realizaron bajo exposición a radiación UV o VIS utilizando un reactor comercial PhotoLAB Batch-L (sistema MPDS®Basic de UV-Consulting Peschl, España). En el caso de la radiación UV, se utilizó una lámpara de Hg de media presión TQ 150Z1 (potencia 150 W) con espectro continuo y picos medios a 366 nm (flujo de radiación $\Phi = 6,4$ W) y 313 nm ($\Phi = 4,3$ W); en el caso de los experimentos visibles, una lámpara de Xenón TXe-150 de espectro continuo y filtro de corte de 312 nm. La eficiencia de degradación se determinó por espectroscopía UV, determinando la cantidad de contaminante eliminado en disolución transcurrido un tiempo determinado. La concentración se determinó a intervalos de tiempo establecidos, muestreando una alícuota de la disolución, filtrándola para eliminar el catalizador (filtros de membrana Durapore, 0,45 μ m) y finalmente, midiendo la absorbancia a la máxima longitud de onda de absorción para cada una de las sustancias: 279,4 (TCS), 282,6 (2,6-DCP) y 276,2 nm (BPA), utilizando un espectrómetro (Jasco V-730 UV-Vis). Se estudiaron los efectos de la concentración (30 y 90 μ mol/dm³) y la cantidad del catalizador (0,25, 0,5 y 1 g/dm³) en el proceso de fotodegradación, tanto para la anatasa comercial como para TiO₂/Mt (1, 5, 10 y 20% Ti). Los valores que proporcionaron mejores resultados se utilizaron en el estudio de las PILC. Todos los experimentos se realizaron por duplicado. Los productos de fotodegradación obtenidos con ambos tipos de luz se identificaron analizando la mezcla de reacción al final de los experimentos con las mayores tasas de fotodegradación.

La evaluación del comportamiento catalítico en la fotodegradación de 2,6-DCP, TCS y BPA mostró que el TiO₂/Al-PILC tiene mayor rendimiento catalítico que el TiO₂/Mt. La fotodegradación fue mayor en todos los casos al utilizar luz UV y el contaminante más fotodegradado fue el TCS (85,15 \pm 0,49 %), seguido del 2,6-DCP (65,43 \pm 0,79 %) y, en menor medida, el BPA (36,15 \pm 0,65 %). Los resultados también muestran el potencial de las escorias salinas como precursor para la síntesis de materiales como el Al-PILC, y también muestran el potencial de estos materiales para la separación de contaminantes del agua. Los análisis de los foto-productos formados sugieren que el tipo de luz puede afectar la ruta de degradación de algunos contaminantes, afectando así los foto-productos formados y presentes en el agua tratada.

Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo financiero del Ministerio de Ciencia e Innovación de España (MCIN/AEI/10.13039/501100011033) a través del proyecto PID2020-112656RB-C21. YC agradece a la Universidad Pública de Navarra por la beca predoctoral (IberusTalent, European Union's H2020 research and innovation program under Marie Skłodowska-Curie grant agreement N° 801586).

Referencias

1. Y. Cardona, S.A. Korili, A. Gil, Appl. Clay Sci. 203, (2021), 105996.
2. Y. Cardona, S.A. Korili, A. Gil, Chem. Eng. J. 425, (2021), 130708.
3. Y. Cardona, M.A. Vicente, S.A. Korili, A. Gil, Rev. Chem. Eng. 38, (2022), 301.
4. Y. Cardona, A. Wegrzyn, P. Miskowiec, S.A. Korili, A. Gil, Chem. Eng. J. 446, (2022), 136908.
5. Y. Cardona, A. Wegrzyn, P. Miskowiec, S.A. Korili, A. Gil, J. Water Process Eng. 52, (2023), 103494.
6. Y. Cardona, S.A. Korili, A. Gil, Appl. Clay Sci. 235, (2023), 106879.
7. Y. Cardona, S.A. Korili, A. Gil, Catal. Rev. Sci. Eng. (en prensa).

DEGRADACIÓN DEL FÁRMACO ANTITUMORAL 5-FLUOROURACILO USANDO CATALIZADORES BASADOS EN BiVO_4 /ÓXIDO DE GRAFENO

Á. Pérez-Molina, L.M. Pastrana-Martínez, S. Morales-Torres, F.J. Maldonado-Hódar

NanoTech – Nanomateriales y Tecnologías Químicas Sostenibles, Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias, Universidad de Granada; Avda. Fuente Nueva, s/n, 18071, Granada (España)
alpemo@ugr.es

El 5-fluorouracilo (5-FU) es ampliamente utilizado para el tratamiento del cáncer colorrectal y de mama, y su presencia en agua supone un grave riesgo para los ecosistemas a corto y largo plazo, debido a su toxicidad y efectos mutagénicos y teratogénicos, entre otros [1]. La fotocatalisis heterogénea ha demostrado ser un proceso avanzado de oxidación capaz de mineralizar una multitud de contaminantes orgánicos [2], aunque aún no se ha implantado en las estaciones de depuración de aguas residuales (EDARs) debido a diversos factores, como la selección de un fotocatalizador adecuado. En los últimos años, los semiconductores basados en bismuto, como el vanadato de bismuto (BiVO_4), son una interesante opción, ya que poseen un reducido *band gap* (~2,4 eV), buena dispersibilidad, baja toxicidad, resistencia a la corrosión, y una excelente movilidad de las cargas fotogeneradas, lo que produce una mayor eficacia fotocatalítica [3]. El uso de compuestos de BiVO_4 y óxido de grafeno (GO) es una línea de investigación emergente en fotocatalisis, ya que la combinación de ambos materiales debería aumentar la eficiencia del proceso debido a la interacción sinérgica entre las fases. El principal objetivo de este trabajo ha sido la preparación y caracterización de compuestos BiVO_4 -GO para la degradación fotocatalítica de 5-FU en fase acuosa usando radiación UV-Vis cercana.

Materiales y métodos

Los materiales de BiVO_4 se sintetizaron por un método hidrotermal a 180 °C durante 24 h. Previamente, una cantidad adecuada de los precursores $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ y NH_4VO_3 fueron disueltos en una disolución acuosa de HNO_3 (4 M), y posteriormente se ajustó el pH a 6 con la adición de NaOH (14 M) o una disolución de urea [4], obteniéndose los materiales BiVO_4 -Na y BiVO_4 -U, respectivamente. Con fines comparativos, también se sintetizó un material en medio ácido (BiVO_4 -Ac). Una vez seleccionado el método de síntesis (“U”), se prepararon *composites* con distintas cantidades de GO (0,5, 1,0 y 5,0% en peso) siguiendo el mismo procedimiento. Todos los catalizadores fueron caracterizados utilizando diferentes técnicas fisicoquímicas y ópticas, mientras que la actividad fotocatalítica fue evaluada para la degradación de 5-FU (10 ppm) usando una lámpara de Hg de media presión ($\lambda > 350$ nm).

Resultados y discusión

La morfología de los materiales fue estudiada mediante microscopía electrónica de transmisión y barrido (STEM), permitiendo observar diferencias dependientes del método de síntesis. Así, BiVO_4 -Na está compuesto de partículas más o menos esféricas de BiVO_4 , mientras el uso de urea favoreció la formación de grandes partículas geométricas de $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$. La Figura 1 muestra como ejemplo imágenes de STEM y *mapping* para el compuesto BiVO_4 -U/1GO (con un 1% peso de GO), donde se observan ambos tipos de partículas de Bi recubiertas íntimamente por láminas de GO. Las fases cristalinas presentes en los materiales sintetizados fueron analizadas mediante difracción de rayos X (XRD), corroborando que todos los catalizadores presentan la fase *scheelite* monoclinica del BiVO_4 , aunque la síntesis con urea también permite obtener la fase cristalina $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$, de acuerdo con las observaciones por STEM. Por otro lado, todos los materiales presentaron bajos valores de superficie específica (S_{BET}) independientemente del método de síntesis usado,

aunque la adición de GO permitió mejorar ligeramente la porosidad de las muestras. Los espectros de reflectancia difusa de las muestras mostraron una mayor absorción de luz en el visible y un band gap más reducido con la adición de GO.

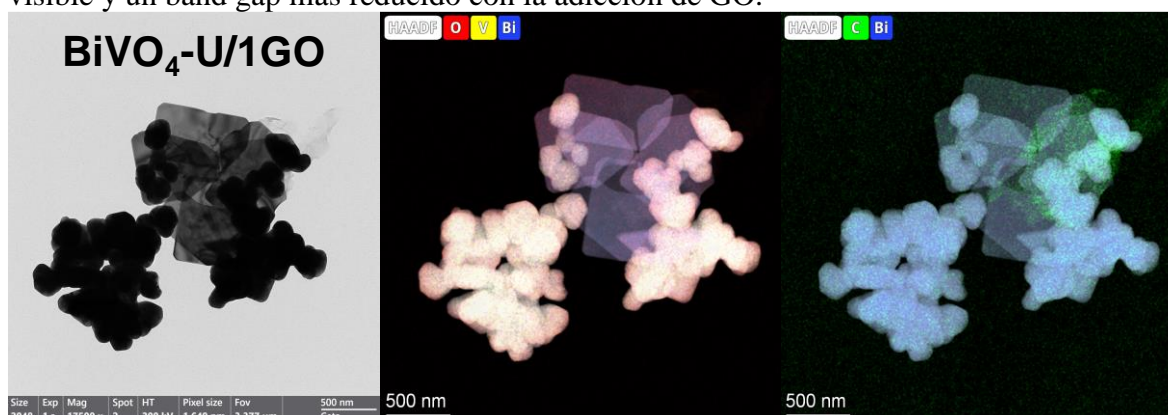


Figura 1. Imagen STEM y *mapping* del *composite* BiVO₄-U/1GO.

Finalmente, la actividad de los materiales fue estudiada en la fotodegradación de 5-FU bajo radiación UV-Vis cercana (Figura 2). El fotocatalizador sintetizado utilizando urea (BiVO₄-U) fue más activo que el material preparado con NaOH (BiVO₄-Na) o medio ácido (BiVO₄-Ac), por lo que la formación de Bi₂O₂CO₃ parece mejorar la actividad de los materiales. Por otro lado, la adición de GO permite aumentar la actividad comparado con la muestra sin GO (BiVO₄-U), siendo BiVO₄-U/1GO la de mayor actividad con una degradación cercana al 90% en 120 min y, en consecuencia, poniendo de manifiesto la sinergia entre fases.

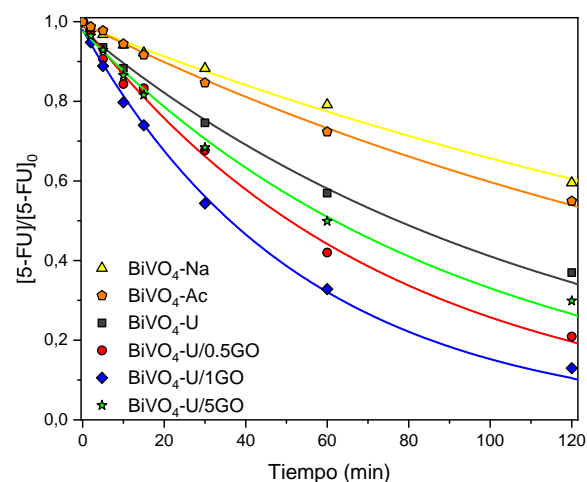


Figura 2. Fotodegradación del 5-FU utilizando materiales de BiVO₄ y compuestos BiVO₄-GO.

Conclusiones

El método de síntesis empleado permite obtener materiales con diferentes fases cristalinas y un contacto íntimo con las láminas de GO. La presencia de las fases BiVO₄ y Bi₂O₂CO₃ obtenidas con urea favorece una mayor fotoactividad, mientras que la adición de cualquier contenido de GO permitió mejorar el material de referencia BiVO₄ puro. El *composite* BiVO₄-U/1GO resultó ser el material más activo con una degradación de 5-FU del ~90% en 120 min, debido al mayor contacto entre las partículas de BiVO₄ y Bi₂O₂CO₃ con las láminas de GO, que favorecen la transferencia de los e⁻ fotogenerados y la heterounión de fases.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado por los Proyectos ref. RTI2018-099224-B-I00 del MCIN/AEI/10.13039/501100011033/FEDER “Una manera de hacer Europa” y ref. B-RNM-486-UGR20 de la Junta de Andalucía. Á.P.-M. agradece al MCIN/FEDER por su contrato predoctoral (ref. PRE2019-087946). L.M.P.-M. (RYC-2016-19347) y S.M.-T. (RYC-2019-026634-I) agradecen al MCIN/AEI/10.13039/501100011033 y FSE sus contratos Ramón y Cajal.

Bibliografía

- [1] A.L. García-Costa, A. Alves, L.M. Madeira, M.S.F. Santos, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9 (2021) 104709-104729.
- [2] S. Malato, P. Fernández-Ibáñez, M.I. Maldonado, J. Blanco, W. Gernjak, *Catalysis Today*, 147 (2009) 1-59.
- [3] Z. Wang, X. Huang, X. Wang, *Catalysis Today*, 335 (2019) 31-38.
- [4] P. Madhusudan, J. Ran, J. Zhang, J. Yu, G. Liu, *Applied Catalysis B: Environmental*, 110 (2011) 286-295.

TOWARD THE APPLICATION OF PHOTOCATALYTIC TREATMENTS AT A MEDIUM SCALE IN WATERS

M. Canle, D.R. Ramos, S.D. Aguilar, J.A. Santaballa

*Universidade da Coruña. Grupo React!. Facultade de Ciencias & CICA. E-15071 A Coruña, Spain
moises.canle@udc.es*

Innovative photocatalytic composites have been developed for sunlight-driven photodegradation of organic pollutants in waters. Natural clays and TiO₂ were used to produce bulky aggregates that can be filtered out by gravity and reused a large number of times. The physicochemical characterisation of this material allowed a better understanding of its catalytic activity.

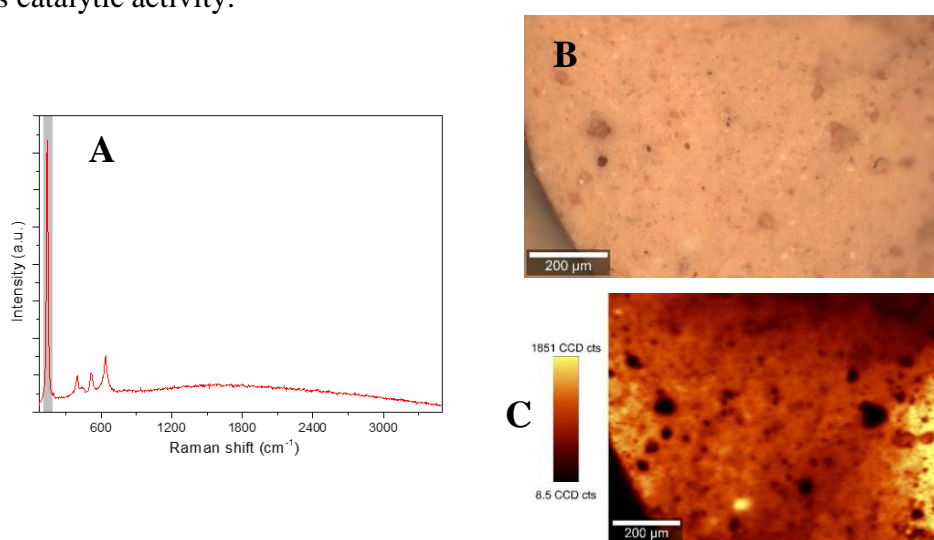


Figure 1. Raman imaging analysis of the cross-section of a 20% clay/80% TiO₂ pellet calcined at 600 °C. (A) Raman spectrum acquired in the cross-section of the pellet upon excitation with a 532 nm laser line (step size of 6.6 μm x 5 μm). (B) Bright field image of the cross-section of the pellet analysed by Raman. (C) Corresponding Raman map centred in the representative Raman peak of anatase TiO₂ phase at 144 cm⁻¹.

Experiments with different families of pollutants, and with different matrices (river water, sewage & seawater) have shown the wide versatility of these photocatalytic composites, which, together with their low cost and ease of production may allow wider use of heterogeneous photocatalysis for water, sewage and wastewater treatment, including the medium scale.

These binary TiO₂/clay composites have shown very good photocatalytic activity. The use of this dense and bulky photocatalyst is very simple, as polluted water can simply be cleaned in a shallow, sunny pool or basin with the bottom covered with the catalytic material, and the photodegradation increases with the photocatalyst load, until the surface exposed to light is completely covered. Under suitable conditions, the reaction rate of phenol degradation under sunlight is similar to that obtained with TiO₂-P25. The half-life of 10 ppm of phenol in river water, using 20 g·L⁻¹ of photocatalyst (80% TiO₂/20% clay) in a solar batch photoreactor, is ca. 81 min (ca. 72 in distilled water). The large size of the pellets allows their easy recovery, while their efficiency is not affected, as shown in Fig. 2.

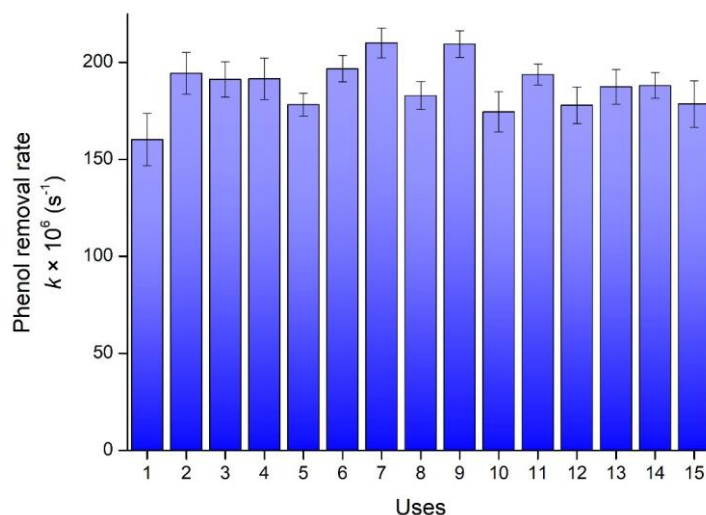


Figure 1. Catalytic activity observed with $20 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ composite (20% clay/80% TiO_2) calcined at $600 \text{ }^\circ\text{C}$ for sunlight photodegradation of phenol along 15 subsequent recovery - reuse cycles. [Phenol] = 10 ppm, natural pH, distilled water, T ca. $30 \text{ }^\circ\text{C}$.

They are mechanically stable, as they do not have any detachable catalytic film. Good catalytic activity has been proved for the removal of the tested chemicals (phenol, methyl orange, terbuneton and N-hexylpyridinium bromide) in different aqueous matrices (distilled water, river water and sewage), even a reasonable phenol removal in seawater was obtained, as shown in Fig. 3.

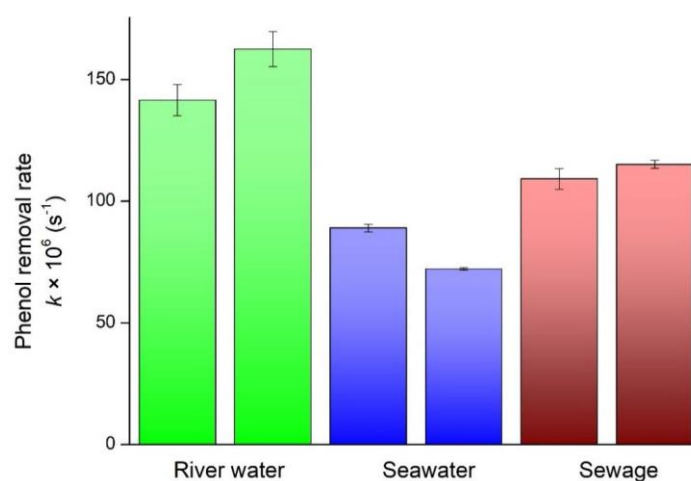


Figure 2. Catalytic activity observed with $20 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ composite (20% clay/80% TiO_2) calcined at $600 \text{ }^\circ\text{C}$ for sunlight degradation of phenol in different matrices over 2 recovery / reuse cycles. [Phenol]=10 ppm, natural pH, T ca. $30 \text{ }^\circ\text{C}$.

This material is inexpensive and can easily be produced in sufficient quantity for any application. It is promising for larger scale use in solar photocatalytic waters treatment as a cheap, green, easily recoverable and efficient reusable composite photocatalyst.

Agradecimientos

This research has received support from the Spanish *Ministerio de Ciencia e Innovación*, through grant TED2021-132667B-I00, funded by the EU NextGeneration EU/PRTR through project MCIN/AEI/10.13039/501100011033. Financial support was provided also by the regional government of the *Xunta de Galicia* through project GPC/ED431B 2020/52.

ASSESSING THE PERFORMANCE OF A BIOCHAR-SUPPORTED IRON OXIDE CATALYST IN THE PHOTOCATALYTIC TREATMENT OF BIO-RECALCITRANT POLLUTANTS PRESENT IN STORMWATER

M. Salvatierra¹, A. Gascó¹, Virginia Muelas-Ramos¹, C. de los Ríos¹, N. Merayo², K. Jiménez-Bautista¹, A. Bahamonde³, D. Hermosilla¹

¹ *Universidad Politécnica de Madrid, Escuela Técnica Superior de Ingeniería de Montes, Forestal y del Medio Natural, C/ José Antonio Novais 10, 28040 Madrid, Spain.*

² *Universidad Politécnica de Madrid, Escuela Técnica Superior de Ingeniería y Diseño Industrial, Ronda de Valencia 3, 28012 Madrid, Spain.*

³ *Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, ICP-CSIC, C/ de Marie Curie 2, 28049 Madrid, Spain.*
antonio.gasco@upm.es

Introduction

Water is an essential resource for environmental conservation and the human development; thus, the growing demand of safe water is an important concern worldwide; especially considering the continuous pollution and over-exploitation of natural water bodies in the current foreseen scenarios of Global Change [1]. Therefore, the development of efficient management and treatment strategies to recover water resources increasing its availability to be reused in a number of applications. In particular, rainwater harvesting, treatment, and reuse has recently been reported as a promising strategy to increase safe water availability for different urban applications as the impact of flooding events and rainwater inflowing to wastewater treatment plants (WWTPs) are minimised [2]. In general, conventional water treatment processes have addressed good efficiencies removing solids and biodegradable pollutants; but bio-recalcitrant substances are not yet efficiently removed in WWTPs based on these technologies. Advanced oxidation processes (AOPs) have been addressed as promising treatment alternatives to be developed and implemented for an efficient depuration of these pollutants [3]. In particular, the photo-Fenton process, which is based on the application of harmless reagents and radiation, has been reported to address a high efficiency removing non-biodegradable pollutants; as well as the generation of iron sludge is very much limited by the action of radiation regenerating ferrous iron from its ferric form generated in the process [4]. In addition, it may also result in a comparatively economical technology whether UVA-LED or solar radiation are applied to perform the process; but its efficiency under acidic conditions, at which iron is more soluble, is a strong limitation for the implementation of this technology in full-scale. Several heterogeneous iron-based catalysts containing iron oxide, zero valent iron, or ferrites have already been synthesized and assessed for its photocatalytic performance in photo-Fenton processes aiming to limit iron leaching and promote catalyst recovery and reuse [5]; but certain agglomeration leaning has previously been addressed limiting their efficiency [6]. Thus, the development of stable efficient catalysts will assist the full-scale application of photo-Fenton treatment. In short, a pinewood waste biochar-supported iron oxide catalyst is herein synthesized, characterized, and assessed for its application in the photo-Fenton treatment of bio-recalcitrant pollutants of harvested stormwater.

Material and Methods

The biochar-supported iron oxide catalyst was synthesized using ferrous sulphate as the iron source at a 0.5 weight ratio to the organic matter content coming from pinewood waste [7]. This catalyst was produced in a one-step 2h impregnation pyrolysis of the samples at 500 °C (10 °C·min⁻¹ ramp) and characterised for its main physical and chemical properties (e.g. surface area, porosity, and iron oxide type). Imidacloprid (IMD) is a non-biodegradable

pesticide that has previously been detected present at a low concentration in harvested stormwater [8]. IMD has herein been selected as the target substance to be removed by the photo-Fenton treatment, which was performed at ambient T and P conditions, and at the initial natural circumneutral pH value of a 5 mg·L⁻¹ IMD solution in a glass reactor containing 100 mL of it. A 0.5 g·L⁻¹ dose of the catalyst was added to the reactor, and the stoichiometric [H₂O₂]/[IMD] ratio was added to perform treatment irradiating the solution with a 365 nm UVA-LED lamp applying 250 mA of current intensity ($\approx 1.0 \cdot 10^{21}$ photon s⁻¹ m⁻²). These process conditions have previously been reported to produce optimal results with this catalyst applied to the photo-Fenton treatment of other bio-recalcitrant chemicals [9]. A 420 nm UVA-LED lamp was also used at the same operating conditions to test the loss of efficiency of the catalyst under monochromatic blue visible radiation; and a set of trials was also run under neutral bicarbonate-buffered pH conditions to assess its effect on the performance of the catalyst. In addition, specific trials were designed to assess its performance under natural solar irradiation in 250 mL conical glass batch reactors holding 100 mL of the IMD solution as well. HPLC analysis was used to monitor the removal of IMD, and Total Organic Carbon (TOC) measurement addressed the overall mineralization efficiency in samples withdrawn along treatment. Iron leaching and the degradation of hydrogen peroxide were also monitored. Triplicates were run for all trials.

Results and Discussion

Biochar production is a waste valorisation alternative that has previously addressed a good number of other environmental applications at an interesting economical cost [10]. Besides its addressed surface area and porosity features to interact with the solution, the good stability of the herein assessed catalyst, limiting iron leaching under acidic conditions, as well as its magnetic properties, making easier to recover and reuse the catalyst after application, were herein corroborated [9]. The designed optimal photo-Fenton treatment with the synthesized biochar-supported iron oxide catalyst addressed the >99% removal of IMD after less than 10 minutes of treatment; whereas more than 30 minutes were required to achieve the same results with the 420 nm UVA-LED lamp, and even longer times for the solar version of the treatment. Under circumneutral bicarbonate-buffered pH conditions, IMD degradation was strongly limited, but more than the 40% of IMD was degraded after 1 hour of treatment. In addition, a good treatment performance was also addressed without adding hydrogen peroxide, that is, a 70% removal of IMD under the best essayed reaction conditions. In **conclusion**, the applied biochar-supported iron oxide catalyst showed promising features and performance for the photocatalytic degradation of non-biodegradable substances that may pollute harvested stormwater in urban environments.

References

- [1] United Nations, 2021. *World Water Development Report*.
- [2] Y. Deng 2021. *Journal of Hazardous Materials Letters* 2, 100037.
- [3] J. Tejera, *et al.* 2021. *Processes* 9, 1026.
- [4] D. Hermosilla *et al.* 2009. *Chemical Engineering Journal* 155(3), 637-46.
- [5] D. Hermosilla *et al.* 2020. *Journal of Hazardous Materials* 381, 121200.
- [6] Z. Cheng *et al.* 2021. *Colloids and Surface A* 631, 127651.
- [7] L. Li *et al.* 2021. *Journal of Hazardous Materials* 406, 124333.
- [8] D. Hermosilla *et al.* 2023. *Jornada redSUDS 2023*, April 26-27th, A Coruña, Spain.
- [9] L. Jin *et al.* 2023. *11th World Congress of Chemical Engineering*, June 4-8th, Buenos Aires.
- [10] J.J. Manyá and G. Gascó (Eds.), 2020. *Biochar as a Renewable-Based Material*. World Scientific.

Acknowledgements

This piece of research been developed in the framework of Project PID2020-114918RB-I00 (PHOTOPREBIO), funded by MCIN/AEI/ 10.13039/501100011033; and Project PID2021-124021OB-I00 (URBRAINTREAT), funded by MCIN/AEI/10.13039/501100011033 and “ERDF: A way of making Europe”.

SÍNTESIS DE RECUBRIMIENTOS FOTOCATALÍTICOS BASADOS EN TiO₂ CON ACTIVIDAD EN EL RANGO DE LUZ UV-Vis

A. Lao-Zea¹, M. J. Mateos¹, M. P. Alcacera¹, F. J. García-García², J. J. Valenzuela³, M. Soria³, B. Sánchez¹, S. Suárez¹

¹FOTOAIR-CIEMAT, Departamento de Energía, Avda. Complutense 40, Madrid, España

²ICTS-CNME, Universidad Complutense de Madrid, Av. Complutense S/N, 28040-Madrid

³Dpto. Desarrollo Técnico, Liderkit, Jaén.
MariaJose.Mateos@ciemat.es

La reducción de la contaminación atmosférica, es uno de los grandes retos a los que se enfrenta la sociedad actual, debido a las graves consecuencias que conlleva en la salud humana y en el medioambiente. La fotocatalisis heterogénea permite el tratamiento de contaminantes en aire, tanto en espacios interiores como exteriores. Uno de los retos que presenta esta tecnología para el tratamiento de aire, es el diseño de materiales inmovilizados, que permitan un mayor aprovechamiento del espectro de radiación solar. La incorporación de nanopartículas (NPs) metálicas al óxido de titanio (TiO₂, semiconductor por excelencia) es una de las alternativas, ya que promueve el desplazamiento de espectro de absorción del TiO₂ hacia al rango de luz visible. En concreto, el sistema basado en TiO₂ dopado con nanopartículas de plata (TiO₂/Ag) ha suscitado gran interés, tras la pandemia mundial generada por el virus SARS-CoV-2. Este sistema, además de desplazar el espectro de absorción de la luz hacia el rango de luz Vis, presenta propiedades descontaminantes, autolimpiantes y germicidas. Así, el principal objetivo de este trabajo, es el desarrollo de recubrimientos fotocatalíticos basados en TiO₂/Ag, sobre superficies poliméricas con estas propiedades, capaces de ser activados con luz UV-Vis.

Para ello, se sintetizaron fotocatalizadores basados en TiO₂/Ag mediante el método de fotodeposición, variando el contenido en plata entre el 0,25% y el 1,50% peso (TiAg_x, x = 0.25-1.5% peso). Las propiedades físico-químicas, se caracterizaron es mediante diferentes técnicas: FRX, isothermas de adsorción-desorción de N₂, HRTEM y STEM, DRX, espectroscopía UV-Vis y XPS. Las propiedades fotocatalíticas se determinaron en la degradación de un compuesto orgánico volátil como es el C₂HCl₃ en fase gas, en un reactor de lecho fijo y flujo continuo (caudal entre 300-700 mL·min⁻¹). En la **Tabla 1**, se muestran algunas de las propiedades más relevantes de los fotocatalizadores sintetizados.

Tabla 1. Resultados de FRX, área superficial, band gap, y relación atómica superficial Ag/Ti determinada por XPS de los fotocatalizadores TiAg_x.

Muestra	Ag teórica (%)	Ag exp. (%)	Ti exp. (%)	Área BET (m ² ·g ⁻¹)	Band gap (eV)	Ag/Ti
TiO ₂	-	-	60	55	3,1	-
TiAg _{0,25}	0,25	0,21	60	54	2,8	0,015
TiAg _{0,50}	0,50	0,41	60	-	2,5	0,035
TiAg _{1,00}	1,00	0,72	59	55	2,3	0,069
TiAg _{1,50}	1,50	1,30	59	51	1,8	0,090

El fotocatalizador optimo se seleccionó para formular un sol basado en NPs de TiO₂ y TiO₂/Ag. Así, se desarrollaron recubrimientos sobre sustratos poliméricos comerciales basados en resinas de poliéster (P). Las propiedades autolimpiantes se evaluaron mediante la norma ISO 27448:2009, en la degradación de ácido oleico y en la degradación del azul de

metileno, un colorante ampliamente utilizado en la literatura. Las propiedades antimicrobianas se analizaron seleccionando el virus de doble envoltura *Vaccinia*.

Las muestras analizadas indicaron la presencia de TiO_2 -anatasa y rutilo como fases cristalinas predominantes. Mediante HRTEM se determinaron nanopartículas de TiO_2 de un tamaño de 20-30 nm, y por microcopia STEM se observó la presencia de NPs de Ag de tamaño medio en torno a 3-4 nm, independientemente del contenido en plata. El efecto de contenido en NPs de plata en las propiedades ópticas, se muestra en la **Figura 1**. Las muestras TiAg_x presentan una banda de absorción entre 400-900 nm, asociado al efecto de LSPR de las NPs de plata. Aunque la plata podría encontrarse como Ag^+ (367.8 eV), absorbida en la superficie hidroxilada del titanio (**Tabla 1**), estudios complementarios permitirán determinar el estado de oxidación de la plata.

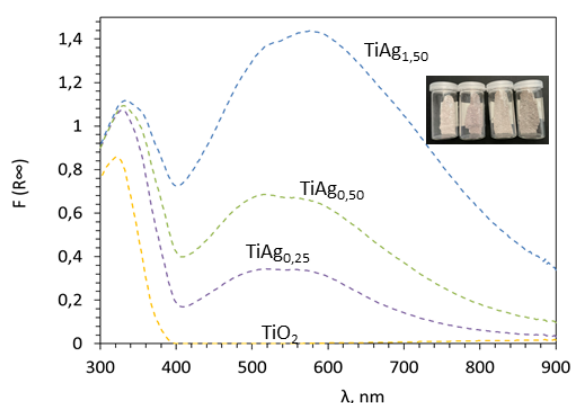


Figura 1. Función de Kubelka-Munk frente longitud de onda para las muestras de TiO_2 , $\text{TiAg}_{0,25}$, $\text{TiAg}_{0,50}$ y $\text{TiAg}_{1,50}$.

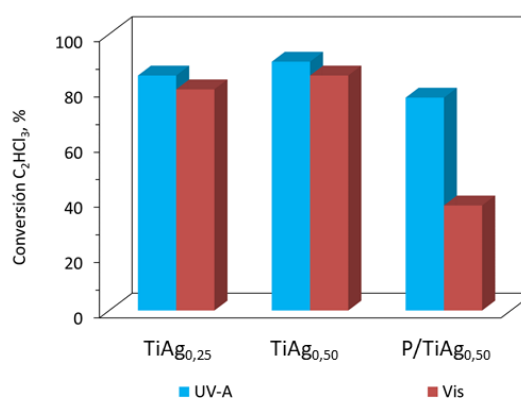


Figura 2. Conversión del C_2HCl_3 de los fotocatalizadores de TiAg y el polímero recubierto $\text{P/TiAg}_{0,50}$ con radiación UV-A (azul) y Vis (rojo) a $300 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$.

Todas las muestras de la serie estudiada, presentaron una elevada actividad fotocatalítica tanto con luz UV como con luz Vis. Sin embargo, se observa una mayor eficiencia fotocatalítica para las muestras $\text{TiAg}_{0,25}$ y $\text{TiAg}_{0,50}$. Los resultados de conversión de C_2HCl_3 de los sistemas fotocatalíticos más eficientes se recogen en la **Figura 2**. Estas muestras presentaron valores de conversión de compuesto organoclorado ca. 90% y 85% con radiación UV-A, y Vis respectivamente. La misma figura muestra la actividad fotocatalíticas del material de poliéster con el recubrimiento de $\text{TiAg}_{0,50}$. El material inmovilizado presenta excelentes propiedades fotocatalíticas, con valores de conversión cercanos al 80% y 40 % con radiación UV-A y Vis respectivamente. La presencia de NPs de Ag decorando la superficie del TiO_2 promueve la actividad fotocatalítica, probablemente debido a la separación más eficiente de los pares e^-/h^+ , acompañado de la generación de mayor concentración de especies oxidantes. La evaluación de las propiedades autolimpiantes de estos recubrimientos mostraron excelentes resultados con ambos métodos, alcanzando una degradación mayor de los compuestos orgánicos con luz Vis, tras ca. 200 min de irradiación. Respecto a las propiedades antimicrobianas, los sistemas desarrollados son capaces de eliminar el virus de la *Vaccinia* tras 240 min de exposición a luz UV-A ($0.5 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$). Los resultados obtenidos, permiten concluir que los sistemas fotocatalíticos desarrollados basados en recubrimientos de TiO_2/Ag , presentan una elevada eficiencia en la degradación de compuestos orgánicos volátiles, con excelentes propiedades autolimpiantes y antimicrobianas, en presencia de luz UV-A/Vis.

Agradecimientos

Los autores agradecen la cofinanciación del FEDER y CDTI para el desarrollo de este trabajo dentro del proyecto NOVELCOV-19 (IDI-20201246) y el proyecto 101057693 HORIZON-HLTH-2021-ENVHLTH.

MEJORA DE LA CALIDAD DEL AIRE EN INTERIORES MEDIANTE EL USO DE PINTURAS FOTOCATALÍTICAS. APLICACIÓN EN LA ETSIDI-UPM

A. Nieto-Márquez¹, M. de Mateos², A. Barrios², M^a M. de la Fuente², A. Narros²

¹ *Escuela Técnica Superior de Ingeniería y Diseño Industrial. Universidad Politécnica de Madrid. Ronda de Valencia 3, 28012, Madrid.*

² *Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales. Universidad Politécnica de Madrid. C/ José Gutiérrez de Abascal 2, 28006, Madrid.*
antonio.nieto@upm.es

El ser humano pasa más del 90 % de su tiempo en espacios interiores, lo que hace que su exposición a sustancias contaminantes sea alta cuando habita o frecuenta infraestructuras con mala calidad de aire. Los contaminantes presentes en el interior de edificios provienen tanto del interior del mismo (habitantes, actividad desarrollada, etc) como del exterior (tráfico, industria cercana, etc). De entre las diferentes técnicas descontaminantes, la aplicación de recubrimientos fotocatalíticos se presenta como una buena alternativa. La fotocatalisis es una técnica de oxidación avanzada que consiste en la oxidación de contaminantes en contacto con un fotocatalizador (generalmente un material semiconductor) y en presencia de radiación UVA [1].

En este trabajo se ha evaluado la eficacia descontaminante de una pintura fotocatalítica comercial (ProCleanAir®, PROQUICESA S.L.) basada en TiO₂ y activa en el visible, de acuerdo con el fabricante. La pintura fue aplicada a un espacio de la Escuela Técnica Superior de Ingeniería y Diseño Industrial de la Universidad Politécnica de Madrid (ETSIDI-UPM); el aula A-17. Esta aula presenta un elevado trasiego de estudiantes y sus ventanas comunican con Ronda de Valencia, una vía con alta densidad de tráfico. Además, cuenta con un espacio “gemelo” o espejo; el aula A-15, de idénticas dimensiones y distribución y en el que se desarrolla una actividad similar, lo que permite evaluar la calidad del aire en un espacio en el que se ha aplicado la pintura fotocatalítica en comparación con uno en el que no se ha aplicado.

Como parámetro de referencia de la calidad del aire se midió la concentración de NO₂, un contaminante procedente principalmente del tráfico rodado y con serias consecuencias para la salud respiratoria. El seguimiento de la concentración de NO₂ se llevó a cabo mediante la colocación de tubos captadores tipo Palmes. Estos tubos se distribuyeron en diferentes posiciones de las aulas A-17 y A-15; siete en el interior de cada aula y tres en los marcos exteriores de las ventanas, con el objetivo de tener una referencia de la concentración fuera del aula. Los tubos fueron expuestos semanalmente, periodo tras el cual eran sustituidos por tubos nuevos, sometidos a extracción de contaminantes y su concentración evaluada mediante espectrofotometría UV. La exactitud de estas medidas fue contrastada, positivamente, con los datos de NO₂ ofrecidos por la estación Castellana de la Red de Vigilancia de la Calidad del Aire del Ayuntamiento de Madrid que dispone de un analizador de NO_x por quimioluminiscencia. Además, se evaluó la significancia estadística de las diferencias de concentración medidas en las aulas A-15 y A-17 mediante la aplicación del test *t* de Student a los pares de series de valores obtenidos, evaluando el estadístico *p* derivado de dicho test y con un nivel de significancia del 95 %.

La pintura fotocatalítica se aplicó en el aula A-17 el 28 de mayo de 2021, y con esta fecha como referencia, se realizaron diferentes campañas de medición de NO₂:

- Primera campaña: tres semanas entre marzo y abril de 2021, previas a la aplicación de la pintura.
- Segunda campaña: tres semanas en junio de 2021, tras haber sido aplicada la pintura.
- Tercera campaña: seis semanas entre octubre y noviembre de 2021, tras cinco meses de la aplicación de la pintura.
- Cuarta campaña: cuatro semanas entre abril y mayo de 2022, tras diez meses de la aplicación de la pintura.
- Quinta campaña: dos semanas en junio de 2022, tras haber superado el año de la aplicación de la pintura.

La Figura 1 resume los porcentajes de eliminación por semanas de medición. Puede verse cómo, exceptuando dos de las quince semanas de medición analizadas, los porcentajes de eliminación oscilaron entre el 9,4 y el 37,5 %, con un valor medio del 19,4 %. Además, el estudio estadístico reveló diferencias significativas en 12 de las 15 semanas. Estos valores muestran un resultado positivo y duradero durante al menos un año del efecto fotocatalítico del material estudiado, observándose una influencia importante de las condiciones ambientales, donde menores valores de humedad relativa y mayores de temperatura dieron lugar a un mayor efecto descontaminante.

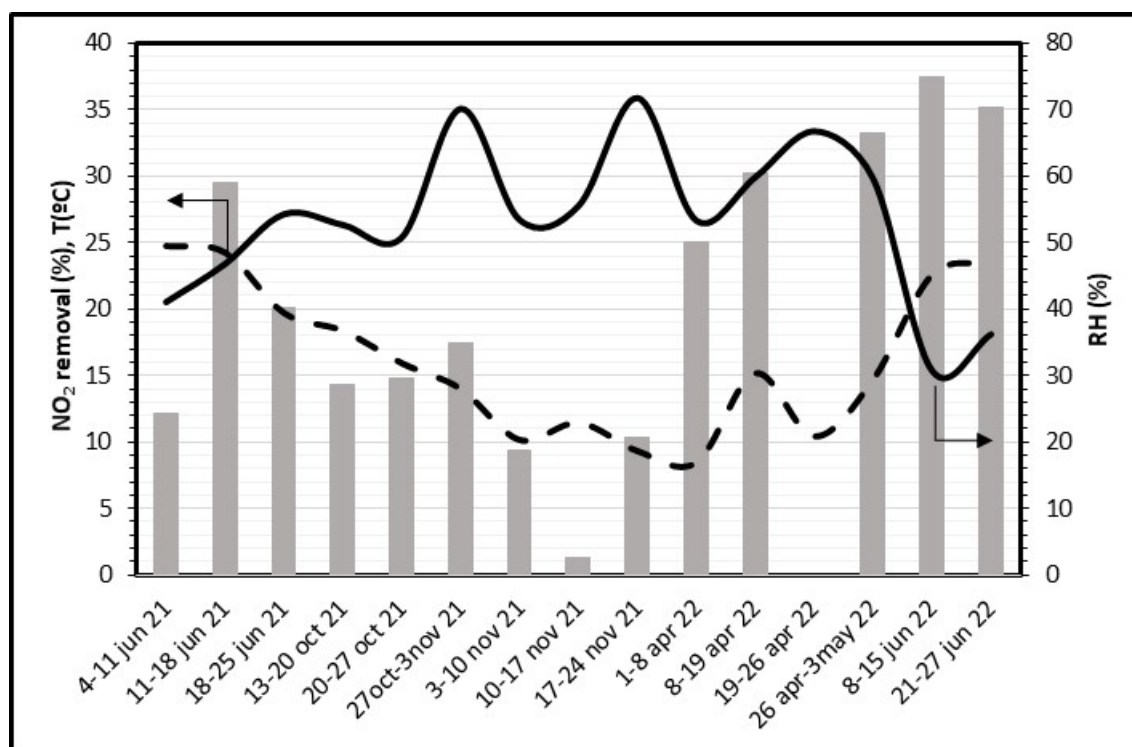


Figura 1. Evolución temporal del porcentaje de eliminación de NO₂. Humedad relativa (línea continua). Temperatura (línea a trazos)

Agradecimientos

Los autores agradecen al equipo directivo de la ETSIDI-UPM haber facilitado el pintado del aula, así como a PROQUICESA S.L. haber proporcionado la pintura fotocatalítica.

Referencias

[1] D. Almazán, Asociación Ibérica de Fotocatálisis, Libro Blanco de la fotocatalisis. 2020.

OBTENCIÓN DE BIOCOMBUSTIBLE DE AVIACIÓN MEDIANTE OLIGOMERIZACIÓN DE BIOETILENO CON CATALIZADORES TÁNDEM BASADOS EN Ni/SiO₂-Al₂O₃ Y ZEOLITA H-ZSM-5

M.A. Arribas, E.N. Ayllón, A. Martínez

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

amart@itq.upv.es

1. Introducción

La implementación de combustibles de aviación sostenibles (SAFs, *sustainable aviation fuels*) de origen renovable alternativos a los convencionales derivados de fuentes fósiles es una medida necesaria para la descarbonización a corto-medio plazo del transporte aéreo de larga distancia debido a la dificultad que supone su electrificación. Entre ellos cabe destacar el obtenido a partir de bioetanol mediante el proceso ATJ (*alcohol-to-jet*), que comprende las siguientes 4 etapas: deshidratación de bioetanol a bioetileno, oligomerización de bioetileno, hidrogenación y destilación [1]. En la etapa de oligomerización, que es la de mayor relevancia para maximizar el rendimiento final a SAF, se emplean tanto catalizadores homogéneos como heterogéneos basados en Ni disperso en aluminosilicatos porosos (Ni-SiO₂-Al₂O₃, Ni-zeolitas, Ni-Al-MCM-41, etc.), siendo estos últimos los más adecuados desde un punto de vista técnico y medioambiental [2]. Una característica común de la gran mayoría de SAFs certificados hasta el momento por la UE, incluido el del proceso ATJ, es la ausencia de compuestos aromáticos, lo que restringe su uso en la aviación comercial a mezclas de hasta un máximo del 50% con jet convencional de origen fósil. Esto se debe a que, a pesar de tener un impacto negativo en las emisiones, la presencia de aromáticos es esencial para garantizar un correcto sellado de las juntas en los depósitos de combustible y evitar así la posibilidad de fugas que pondría en serio riesgo la seguridad de los vuelos. De hecho, las especificaciones para Jet A/A1 comercial que contenga hidrocarburos sintéticos establecen un contenido en aromáticos de entre el 8 y el 25% en volumen (ASTM D7566). En base a estas premisas, en este trabajo se propone el uso de catalizadores tándem Ni-SiO₂-Al₂O₃+zeolita H-ZSM-5 para la etapa de oligomerización de etileno del proceso ATJ que permita obtener combustible de aviación con un contenido adecuado en aromáticos.

2. Experimental

Los catalizadores tándem se prepararon por mezcla física de un catalizador de Ni-SiO₂-Al₂O₃ (2 % en peso de Ni, 2Ni/SA) y zeolita H-ZSM-5 en una relación másica 1:1. Se emplearon zeolitas H-ZSM-5 con diferentes propiedades físico-químicas (Tabla 1) con el objeto de estudiar su influencia en el proceso. Las zeolitas HZ5-22 (Si/Al=22) y HZ5-112 (Si/Al=112) se obtuvieron por calcinación de las zeolitas comerciales (forma amónica) CBV5020 y CBV28014, respectivamente. La zeolita HZ5-22 se sometió, por una parte, a 5 ciclos de sililación superficial con TEOS (HZ5-sil) y, por otra parte, a un tratamiento de desilicación en medio básico para generar mesoporosidad (HZ5-meso). Finalmente se preparó una zeolita nanocristalina por síntesis hidrotermal (HZ5-nano). Las zeolitas se caracterizaron mediante ICP-OES, XRD, adsorción de N₂, NH₃-TPD, ²⁷Al NMR, XPS, TEM/FESEM. La naturaleza de las especies de Ni en el catalizador 2Ni/SA se estudió mediante FTIR-CO (-176°C). La oligomerización de etileno se llevó a cabo en un reactor continuo de lecho fijo a T=275 °C, P=20 bar, WHSV=1 h⁻¹ y TOS~8 h alimentando una mezcla 95%C₂H₄/5%Ar (% molar). Los productos de reacción se identificaron y cuantificaron por GC convencional y GCxGC-MS.

3. Resultados y Discusión

La zeolita HZ5-nano posee un tamaño medio de cristal de 20-40 nm (TEM) y un área de mesoporo de 126 m²/g asociada al espacio intercrystalino, mientras que la zeolita desilicada HZ5-meso presenta la mayor mesoporosidad (301 m²/g) (Tabla 1). Por otra parte, cabe mencionar que la densidad de centros ácidos fuertes en HZ5-sil y HZ5-meso es inferior a la que cabría esperar según su relación Si/Al debido, en el primer caso, a un bloqueo parcial de los microporos por la capa exterior de SiO₂ formada en la sililación y, en el segundo, por la generación de una cantidad significativa de EFAL (25%) durante el proceso de desilicación.

Tabla 1. Principales propiedades físico-químicas de las zeolitas H-ZSM-5.

Zeolita	Relación atómica Si/Al		Área BET (m ² /g)	Área meso (m ² /g)	V _{microporo} (cm ³ /g)	EFAL ^c (%)	Acidez fuerte ^d (μmol/g)
	Bulk ^a	Superficie ^b					
HZ5-22	22	23	374	61	0.16	9	323
HZ5-112	112	106	369	43	0.16	2	96
HZ5-nano	46	47	464	129	0.16	5	172
HZ5-sil	27	32	304	43	0.12	8	80
HZ5-meso	14	15	527	301	0.11	25	184

^a ICP-OES; ^b XPS; ^c % de Al extrarred (²⁷Al MAS NMR); ^d NH₃-TPD (T_{des} > 300 °C).

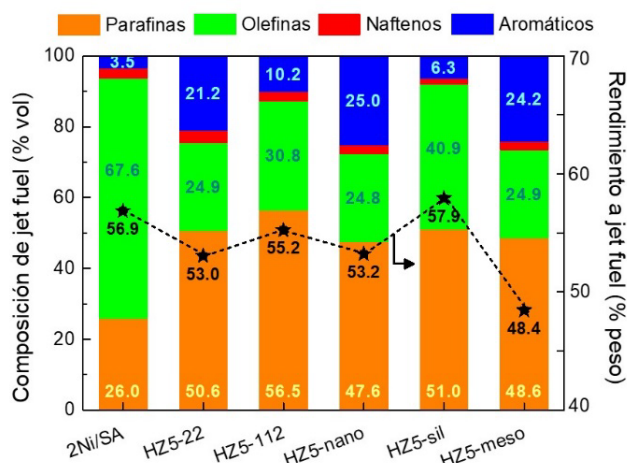


Figura 1. Rendimiento y composición de la fracción *jet fuel*.

En todos los casos la conversión de etileno es superior a 96%, debido a la presencia de especies de Ni²⁺ aislado en 2Ni/SA (FTIR-CO), propuestas como centros activos en este tipo de catalizadores [3]. Por otra parte, los resultados de la Figura 1 indican que el rendimiento a *jet fuel* (fracción C₇-C₁₆) es mayor en 2Ni/SA con centros ácidos débiles y en los catalizadores *tándem* basados en zeolitas con baja concentración de centros ácidos fuertes (HZ5-112 y HZ5-sil). Sin embargo, los catalizadores con alta densidad de centros ácidos fuertes (HZ5-22) y elevada mesoporosidad (HZ5-nano, HZ5-meso) son los que presentan una mayor concentración de aromáticos en *jet fuel* (21.2-25.0% vol.) manteniendo un rendimiento a esta fracción relativamente alto (48-53%). En resumen, en este trabajo se muestra que los sistemas *tándem* basados en Ni-SiO₂-Al₂O₃ y zeolita H-ZSM-5 con acidez y mesoporosidad adecuadas presentan gran potencial como catalizadores de oligomerización de etileno en el proceso ATJ para la obtención de SAF con alto rendimiento y un contenido en aromáticos de acuerdo con las especificaciones requeridas para Jet A/A1 comercial (8-25% vol.).

Agradecimientos

Se agradece a la UE la financiación de este trabajo mediante el proyecto eCOCO2 (H2020, GA No. 838077).

Referencias

- [1] S. Geleyne, K. Brandt, M. Garcia-Perez, M. Wolcott, X. Zhang, ChemSusChem 11 (2018) 3728-3741.
- [2] A. Finiels, F. Fajula, V. Hulea, Catal. Sci. Technol. 4 (2014) 2412-2426.
- [3] S. Moussa, P. Concepción, M.A. Arribas, A. Martínez, ACS Catal. 8 (2018) 3903-3012.

APLICACIÓN DE CATALIZADORES DE Ni A PARTIR DE MATERIALES TIPO HIDROTALCITA EN LA OBTENCIÓN DE BIOCOMBUSTIBLES

Angie Carolyne Rueda^a, Judith Granados^a, Yolanda Cesteros^a

^aUniversitat Rovira i Virgili, Departament de Química Física i Inorgànica, C/ Marcel·lí Domingo, 1, 43007 Tarragona, Spain
angiecarolyne.rueda@urv.cat

La producción de energía y productos químicos a partir de recursos renovables, como la biomasa, se ha intensificado como una alternativa a los productos derivados del petróleo [1]. La lignocelulosa, la biomasa renovable más abundante, contiene tres polímeros: celulosa, hemicelulosa y lignina [1]. La hidrodeshidrogenación (HDO) de la biomasa es una reacción interesante para producir hidrocarburos con un menor contenido de oxígeno, y dado que la lignina presenta una estructura compleja, la HDO se ha estudiado utilizando compuestos modelo como el guaiacol [2]. Teniendo en cuenta que la HDO de monómeros fenólicos a alcanos implica hidrogenación catalizada por centros metálicos e hidrólisis y deshidratación catalizadas por centros ácidos, Wang et al. estudiaron la reacción de HDO del guaiacol a ciclohexano sobre un catalizador de Ni/SiO₂ mezclado físicamente con zeolita H β a 140 °C durante 2.5 h logrando un rendimiento del 91.7% de ciclohexano [2].

Por otro lado, las hidrotalcitas, materiales con estructura derivada de la brucita, se pueden preparar con cationes divalentes reducibles (Ni, Cu, Co) y trivalentes (Fe, Cr) en la estructura junto con los clásicos (Mg, Al, Zn) para la producción de óxidos mixtos y centros metálicos, extendiendo su aplicación a reacciones de hidrogenación/deshidrogenación [3]. Recientemente, Huang et al, utilizaron catalizadores de Ni-Fe preparados a partir de hidrotalcitas en la reacción HDO del guaiacol a 200 °C durante 8 h, logrando un rendimiento máximo del 92.1% hacia ciclohexanol [4]. Descrito lo anterior, este trabajo tiene como objetivo preparar catalizadores de Ni y Ni-Cu obtenidos a partir de hidrotalcitas de Ni/Al y Ni/Cu/Mg/Al y evaluar su efecto en la reacción de hidrodeshidrogenación de guaiacol, mezclándolos con zeolita H β . Los catalizadores se han caracterizado mediante difracción de rayos X (DRX), fisisorción de N₂ y microscopía electrónica de barrido (SEM).

Se prepararon tres hidrotalcitas con diferente composición (**Tabla 1**), siguiendo la metodología convencional de coprecipitación a pH 9.5, utilizando sales de nitrato, NaOH como precipitante, una etapa de envejecimiento, y, por último, una etapa de secado [5].

Tabla 1. Condiciones de preparación de hidrotalcitas y fases cristalinas de los catalizadores obtenidos (DRX).

Hidrotalcitas	Composición Ni:Cu:Mg:Al	Reducción T (°C)/t (h)	Catalizadores	Fases cristalinas (DRX)		
				Cu	Ni	NiO
HT1	1:1:1:2	550/3	C1	43,5	56,5	7,7
		550/6		44,7	55,3	7,5
HT2	1:1:2:1	650/3	C2	51,5	42,5	7,0
		550/3		52,8	40,5	6,7
HT3	3:0:0:1	550/3	C3	-	69,9	30,1
41 % fase de hidrotalcita		550/3	C4	-	29,3	28,8

Posteriormente, Las hidrotalcitas se calcinaron a 450 °C durante 5 h. La **Tabla 1** presenta las fases cristalinas presentes después de la reducción de las hidrotalcitas calcinadas en las condiciones indicadas. No se encontró una variación significativa en el porcentaje de las diferentes fases cristalinas en relación con el tiempo y la temperatura de reducción (C1 y C2), por lo que los catalizadores restantes se redujeron a 550 °C durante 3 h. Un último catalizador, C4, se obtuvo de una porción de C3 que se expuso al aire durante 48 h después de ser reducida.

La difracción de rayos X confirmó la estructura de hidrotalcita de todos los materiales

preparados (Ej.: HT3, **Figura 1a**), al igual que la destrucción de la estructura de la hidrotalcita y la formación de NiO, CuO, Cu₂O para las muestras HT1 y HT2 calcinadas y NiO para la muestra HT3 calcinada (**Figura 1b**) y la formación de las fases cristalinas indicadas en la tabla 1 después de la reducción quedando una parte del NiO sin reducir (Ej.: HT3, **Figura 1c**). Interesantemente, en el catalizador C4 se observó la reaparición de la fase hidrotalcita (41%), además del Ni y NiO, lo que se atribuyó al efecto memoria de algunas hidrotalcitas (**Figura 1d**).

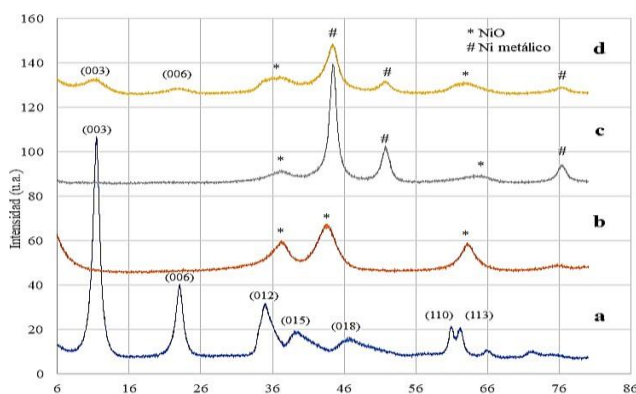


Figura 1. Patrones de DRX obtenidos para HT3 preparada (a), calcinada (b) y reducida (c) y el catalizador C4 expuesto al aire después de reducirse (d)

En la **figura 2** se presentan los resultados catalíticos de la reacción de hidrodesoxigenación del guaiacol en las condiciones indicadas. El principal producto de reacción para los catalizadores C1, C2, C3 fue el metoxiciclohexanol (59-68 %), obteniendo ciclohexanol en pequeñas cantidades (8-16%), con una alta conversión. La selectividad hacia el ciclohexanol aumentó al disminuir la presión de H₂ (C2 y C3, **Figura 2**). Al añadir H β a C2, C3 y C4, se

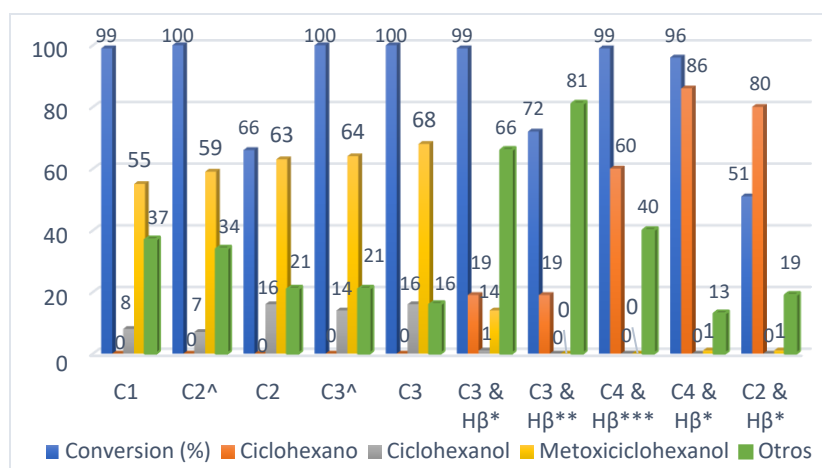


Figura 2. Resultados catalíticos de la reacción de hidrodesoxigenación del guaiacol a 180 °C por 1 h a 15 bares de H₂. *50 mg cat: 50 mg H β . **25 mg cat: 50 mg H β . ***100 mg cat: 100 mg H β . [^] Presión: 30 bares

observó la progresiva formación de ciclohexano a expensas principalmente del metoxiciclohexanol, confirmando la importancia de los centros ácidos de Brönsted para la etapa de deshidratación. Notablemente, la selectividad hacia ciclohexano aumentó al mezclar 50 mg de C4 y 50 mg H β , logrando una selectividad del 86 % para una conversión casi total, indicando así que la presencia de las características ácido-base de la fase de hidrotalcita podría tener un efecto en la hidrodesoxigenación directa del guaiacol a ciclohexano. Por último, en la mezcla C2&H β , se observó que la presencia de Cu (**Tabla 1**) aumentó la selectividad hacia ciclohexano hasta un 80% pero disminuyó significativamente la conversión.

Referencias

- [1] C. Xu, E. Paone, D. Rodríguez-Padrón, R. Luque, F. Mauriello. Chem. Soc. Rev. 49 (2020) 4273-4306.
- [2] X. Wang, S. Zhu, S. Wang, Y. He, Y. Liu, J. Wang, W. Fan, Y. Lv, RSC Adv. 9 (2019) 3868-3876.
- [3] Z. Wang, W. Zhang, C. Li, C. Zhang. Catalysts 12 (11) (2022) 1484
- [4] L. Huang, F. Tang, P. Liu, W. Xiong, S. Jia, F. Hao, Y. Lv, H. Luo. Fuel 327 (2022) 125115
- [5] X. Cardó, P. Salagre, Y. Cesteros. ChemEngineering 3 (1) (2019) 30

Agradecimientos

Este trabajo fue patrocinado por PID2019-110735RB-C22 financiado por CIN/AEI/10.13039/501100011033. Angie Carolyne Rueda agradece a la Generalitat de Catalunya por la beca FI 2022 FI_B 00128.

Potenciando las Tecnologías de Procesos Catalíticos

HYDROTREATMENT OF METHYL LAURATE TO PRODUCE GREEN LIQUID FUELS

D. García Pérez¹, M.C. Álvarez Galván¹, J.M. Campos Martín¹, M.C. Capel Sánchez¹, S. Habas²

¹Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (CSIC), C/Marie Curie, 2. 28049-Madrid, Spain.

²National Renewable Energy Laboratory, 16253 Denver West Parkway Golden, CO 80401.

diana.garcia@csic.es

Transition metal phosphide nanoparticles (NPs) have become a versatile catalytic material whose properties can be tuned to modulate the catalytic performance, so they are a promising active phase for hydrotreatment processes. This work aims to test the activity of catalysts based on phosphide NPs supported on silica in the hydrodeoxygenation of methyl laurate (a model compound for vegetable oil) to produce green liquid fuels.

Ni_2P , $\text{Ni}_{1.6}\text{Mo}_{0.4}\text{P}$, and $\text{Ni}_1\text{Mo}_1\text{P}$ nanoparticles (NPs) were first synthesized by a molecular precursor route [1]. The NPs were incorporated into a silica support by incipient wetness impregnation of a NPs chloroform solution. A reference MoP/SiO_2 catalyst was prepared by the direct reduction phosphite method. Mo and P precursors were dissolved in water followed by in situ reduction to form the phosphide [2] and incorporated into a silica support by incipient wetness impregnation. Prepared NPs and catalysts were characterized by chemical analysis, XPS, TEM, and XRD.

Chemical analysis confirms the stoichiometry of the prepared nanoparticles. XRD results showed that the peaks of the Ni_2P phase were shifted to a lower Bragg angle, indicating an expansion of the crystal structure due to the insertion of Mo in the structure. On the other hand, the reference sample MoP/SiO_2 did not show any diffraction peaks (**Figure 1**). These results suggested the formation of bimetallic Ni-Mo phosphides NPs. HRTEM analyses confirm the expansion of the cell parameters, and the formation of spherical nanoparticles with a narrow distribution which is maintained after the incorporation in the support. The particle size in the MoP/SiO_2 catalyst was clearly lower (2.6 nm) with respect to the other catalysts prepared by a molecular precursor route, (NPs of 9-14 nm). This implies that the metal dispersion achieved on the silica support is higher for the MoP/SiO_2 monometallic catalyst and lower for the $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$, $\text{Ni}_{1.6}\text{Mo}_{0.4}\text{P}/\text{SiO}_2$, and $\text{Ni}_1\text{Mo}_1\text{P}/\text{SiO}_2$ catalysts due to the differences in the preparation methods. The incorporation of NPs to the support by incipient wetness did not change the NPs' structure, size distribution, and observed effects.

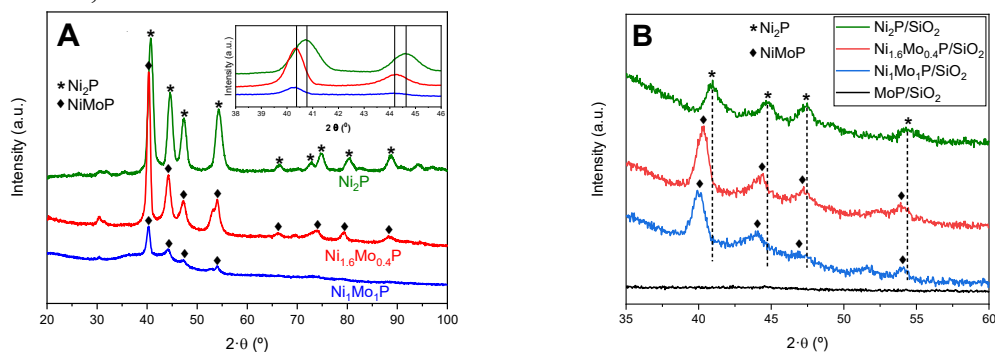


Figure 1. XRD diffractograms of the (A) metal phosphide NPs and (B) catalysts.

The prepared catalysts were tested in the hydrodeoxygenation (HDO) of methyl laurate to hydrocarbons. The reaction was performed at two different liquid space velocities (LHSV= 6 or 3 mL/g·h), and temperatures (300 or 350 °C).

The catalytic activity in the HDO of methyl laurate of the samples with high contents of nickel ($\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ and $\text{Ni}_{1.6}\text{Mo}_{0.4}\text{P}/\text{SiO}_2$) was low, whereas MoP/SiO_2 and $\text{Ni}_1\text{Mo}_1\text{P}/\text{SiO}_2$ were very active catalysts (**Figure 2**). This trend was similar in both temperatures and liquid space velocities studied. The selectivity of hydrocarbons changed with the ratio Mo/Ni in the catalyst, the main hydrocarbon products were C11s with $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ sample, increasing the proportion of C12s with the amount of Mo. This fact clearly indicates that $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ favors the decarbonylation/decarboxylation pathway while MoP/SiO_2 species favored the hydrogenation path. In all cases, the most active catalyst is the reference MoP/SiO_2 . The activity of $\text{Ni}_1\text{Mo}_1\text{P}/\text{SiO}_2$ was higher than expected for its dispersion in comparison with the reference sample. An analysis of the TOF clearly indicates that the $\text{Ni}_1\text{Mo}_1\text{P}/\text{SiO}_2$ catalyst presented higher intrinsic activity that points out synergy for the bimetallic catalyst in this reaction.

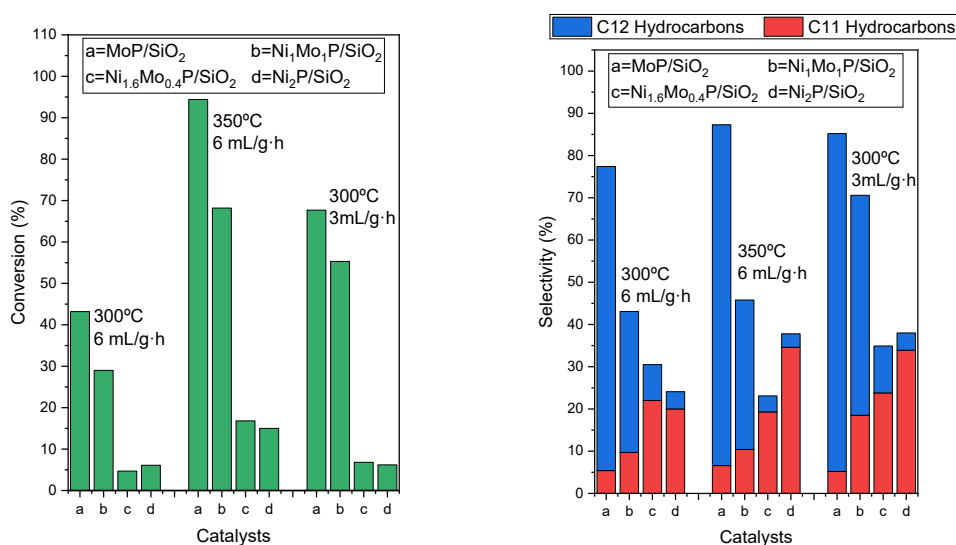


Figure 2. Catalytic activity for hydrodeoxygenation of methyl laurate.

Acknowledgements

The support of MICIN/AEI (Spain) through project ENE2016-74889-C4-3-R is acknowledged. Diana García Pérez acknowledges MICIN/AEI for her contract (BES-2017-079679) (Spain). This research has been developed within the CSIC Interdisciplinary Thematic Platform (PTI+) 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 Regulation (EU) 2020/2094.

References

- [1] Downes CA, Allsburg KM Van, Tacey SA, Unocic KA, Baddour FG, Ruddy DA, et al. *Chem. Mater.*, **2022**.
- [2] García-Pérez D, Alvarez-Galvan MC, Capel-Sanchez MC, Blanco-Brieva G, Morales-delaRosa S, Campos-Martin JM, et al. *Catal Today*, **2021**;367:43–50.

DESARROLLO DE MATERIALES HÍBRIDOS MULTIFUNCIONALES PARA LA PRODUCCIÓN DE COMBUSTIBLES SOLARES

**A. García-Sánchez, M. Gómez, L. Collado, M. Barawi, M. Liras,
V.A. de la Peña O'Shea**

Photoactivated Processes Unit IMDEA Energy Institute, Technological Park of Móstoles, Av. Ramón de la Sagra 3, 28935 Móstoles, Madrid, Spain.

victor.delapena@imdea.org

Keywords: CO₂ valorization, Solar Fuels, Hybrid photocatalysts, in-situ Characterization

Uno de los procesos de valorización de mayor interés desde el punto de vista del impacto medioambiental es el de la fotosíntesis artificial, que supone no sólo un camino para la reducción y reutilización de las emisiones de CO₂, sino también una forma de almacenamiento de la energía solar mediante la obtención de los llamados combustibles solares. Este proceso supone un reto tecnológico debido a su complejidad y a la estabilidad de la molécula de CO₂ [1].

La fotorreducción de CO₂ es una reacción muy compleja que implica el acoplamiento de varios procesos multielectrónicos que tienen lugar en escalas de tiempo diferentes que abordan desde los femtosegundos a los segundos [2]. En este sentido, se han desarrollado diferentes alternativas entre las que destacan: 1) el dopaje con elementos metálicos y no metálicos; 2) El uso de sensibilizadores; 3) desarrollo de estrategias de ingeniería de band-gap; 4) el uso de co-catalizadores; y más recientemente los materiales híbridos, como pueden ser 5) las heterouniones de semiconductores órgano-inorgánicas o 6) los polímeros de coordinación como los MOFs o los COFs [3].

El presente trabajo muestra los resultados usando fotocatalizadores híbridos multifuncionales para la producción de combustibles solares por fotosíntesis artificial centrados en la producción de H₂ y la fotorreducción de CO₂.

2. Experimental

En el presente trabajo se han sintetizado materiales híbridos, basados en la combinación de óxidos inorgánicos semiconductores (OIS) y polímeros conjugados porosos (PCP) (Figura 1a). Dichos polímeros fueron sintetizados a través de una reacción de acoplamiento de Sonogashira y posteriormente se combinaron con OIS usando diferentes en proporciones de 1 a 15 % en peso de PCP.

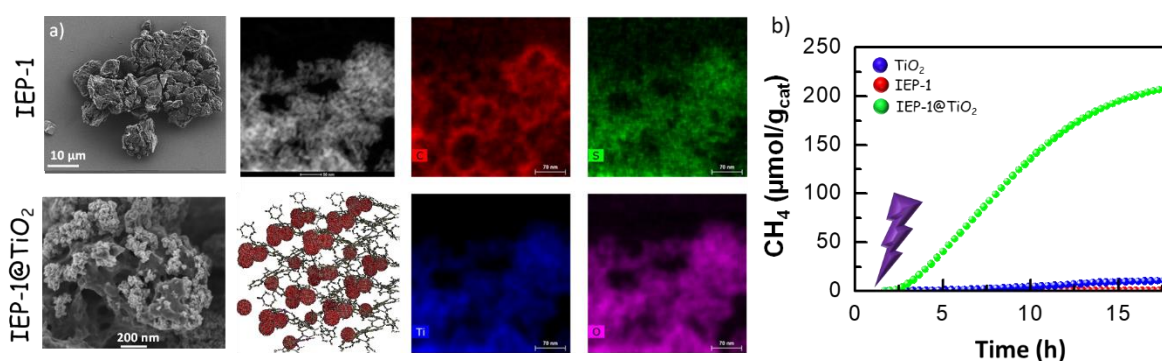
Todos estos materiales, fueron caracterizados con el fin de determinar sus propiedades, químicas, texturales, estructurales y morfológicas. Esta caracterización se completó con el estudio de su estructura electrónica por medio del uso de diferentes técnicas espectroscópicas y electroquímicas (UV-vis, XPS; voltametría cíclica, Espectroscopia de impedancias entre otras) en combinación con cálculos teóricos. Además, se realizaron estudios de las dinámicas de carga por medio de espectroscopia de absorción de estados transitorios y fluorescencia en tiempo resuelto. Finalmente, se realizaron diferentes experimentos de caracterización in-situ por medio de diferentes técnicas espectroscópicas (NAP-XPS, FTIR y Raman).

Todos estos catalizadores se estudiaron en la fotorreducción de CO₂ usando un reactor en continuo, en fase gas, a 2 atm y 50°C utilizándose 4 lámparas UV. La composición del gas se analizó con un cromatógrafo de gases equipado con tres detectores, un TCD y dos FID.

3. Resultados y discusión

En primer lugar, se evaluó la actividad y estabilidad de los materiales híbridos en la producción de H_2 en presencia de metanol como agente de sacrificio. Tanto el polímero, como el fotocatalizador híbrido muestran una mayor producción de H_2 que en el caso de TiO_2 . El mejor rendimiento se obtuvo en el caso del sistema IEP-1@T-10 con producciones muy elevadas. La actividad de los fotocatalizadores híbridos es considerablemente mayor que la suma de los componentes individuales que confirman la existencia de un efecto sinérgico.

Los materiales híbridos también muestran una mejora dramática de la reactividad en la fotorreducción de CO_2 , observándose una mejora en la producción de todos los productos. La variación de la proporción de polímero revela que, al igual que en la producción de H_2 , también se obtiene un máximo de eficiencia con IEP-1@T-10. Los materiales híbridos también muestran un gran cambio en la selectividad, mejorando la producción relativa de CH_4 en comparación con la de CO (Figura 1b).



Con el fin de comprender este comportamiento se realizó una caracterización mediante la combinación de técnicas teóricas, electroquímicas, ópticas y de superficie. El diagrama de Mott-Schottky revela una conductividad de tipo p para IEP-1 mientras que TiO_2 es un tipo n. Las mediciones de absorción transitoria muestran cambios en la dinámica de transferencia de carga de TiO_2 , polímeros y materiales híbridos aumentando los tiempo de vida media de las especies transientes que favorece la formación de productos de alta demanda electrónica.

Agradecimientos

Los autores agradecen la financiación recibida por parte del AEI a través de los proyectos PID2019-106315RB-I00 (NyMPhA) y TED2021-130173B-C43 (SolarChem 5.0), y de la Comisión Europea a través de la Consolidator Grant HyMAP (grant agreement N° 648319).

References

1. V. A. de la Peña O'Shea, D. P. Serrano, J. M. Coronado, "Current challenges of CO_2 photocatalytic reduction over semiconductors using sunlight", in *Molecules to Materials Pathway to Artificial Photosynthesis*, E. Rozhkova, K. Ariga (Eds.), Springer, London, 2015.
2. Fresno F.; Villar-García, I.; Collado, L.; Alfonso-Gonzalez, E.; Reñones, P.; Barawi, M.; de la Peña O'Shea, V. A Mechanistic View of the Main Current Issues in Photocatalytic CO_2 Reduction" *J. Phys. Chem. Lett.*, 2018 **9** 7319
3. Liras M., Barawi M., de la Peña O'Shea V. A., Hybrid materials based on conjugated polymers and inorganic semiconductors as photocatalysts: from environmental to energy applications *Chem. Soc. Rev.* 2019, 48, 5454

GREEN AND EASY SYNTHESIS OF P-DOPED CARBON-BASED HYDROGEN EVOLUTION REACTION ELECTROCATALYSTS

S. García-Dalí^{1,2}, J. Quílez-Bermejo^{1,3}, J. Castro-Gutiérrez¹, N. Baccile⁴, M. T. Izquierdo⁵, A. Celzard^{1,6}, V. Fierro¹

¹Université de Lorraine, Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS), Institut Jean Lamour (IJL), F-88000, Épinal, France.

²Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica, Universidad de Oviedo, 33004, Oviedo, Spain.

³Departamento de Química Inorgánica and Instituto de Materiales, Universidad de Alicante, Ap. 99, 03080, Spain

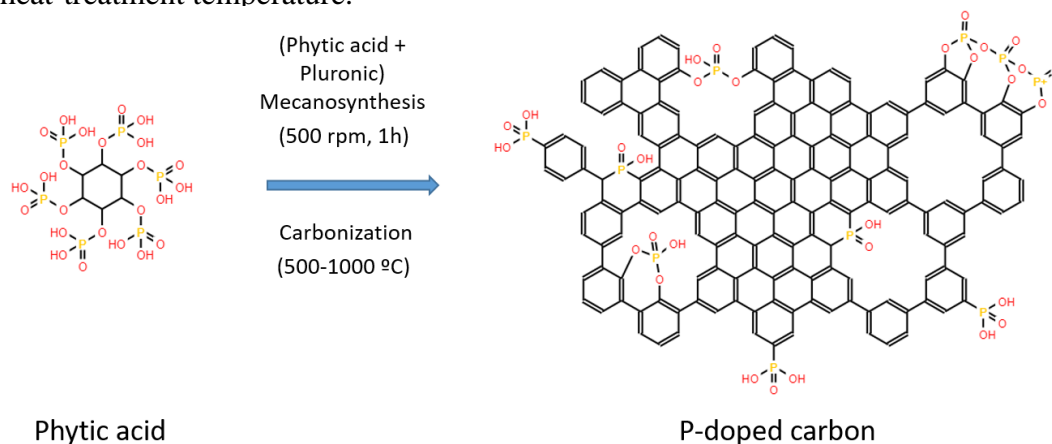
⁴Sorbonne Université, Centre National de la Recherche Scientifique, Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris, LCMCP, F-75005 Paris, France.

⁵Instituto de Carboquímica (ICB-CSIQ), Miguel Luesma Castán 4, E-50018, Zaragoza, Spain.

⁶Institut Universitaire de France (IUF)

sergio.garcia-dali@univ-lorraine.fr

Electrochemical water splitting (EWS) is emerging as an attractive alternative to fossil fuels to produce H₂ gas on an industrial scale. EWS proceeds through the hydrogen evolution reaction (HER) in the anode electrode and the oxygen evolution reaction (OER) in the cathode electrode. The HER exhibits sluggish kinetics and a high overpotential, which limits the large-scale hydrogen production. This work presents the synthesis of efficient, low-cost and metal-free HER electrodes by a green and easy route (Scheme 1) to produce P-doped carbon materials by heat treatment of phytic acid without the need for additional reagents [1]. The resulting carbon samples after heat treatment are named PA-x, where x stands for the heat-treatment temperature.



Scheme 1. Representation of the synthesis process of P-doped carbons from phytic acid.

Table 1 shows the elemental analysis results, together with the carbonization yield, the surface areas calculated by the BET and NLDFT methods (A_{BET} and S_{NLDFT} , respectively), and the I_D/I_G ratio determined by Raman spectrometry. As observed, the P content initially increases to a maximum at 700 °C due to the removal of oxygen and hydrogen groups, and then decreases at higher temperatures. The higher the temperature of the heat treatment, the higher the gas evolution, which results in a higher porosity development in the PA-derived carbon materials. XPS results showed that, among the P 2p spectra, the C-P peak was the highest for the catalyst synthesized at 900 °C (PA-900), which corresponds to the best electrocatalytic activity, $E_{HER} = -0.27$ V, and suggests that such P-C species are the most active functional groups in P-doped carbon materials for the HER.

Table 1: Carbonization yield (%), mass contents (wt.%) of carbon (C), oxygen (O), hydrogen (H), and phosphorus (P) obtained by elemental analysis, BET (A_{BET}) and 2D-NLDFT-HS (S_{NLDFT}) areas from adsorption isotherms, and $I_{\text{D}}/I_{\text{G}}$ ratio calculated from Raman spectra.

Sample	Carbonization yield	C	O	H	P	$A_{\text{BET}} / S_{\text{NLDFT}}$	$I_{\text{D}}/I_{\text{G}}$ ratio
	%	wt%	wt%	wt%	wt%	$\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	-
PA-500	37	21.3	56.3	3.5	19.0	0/0	0.78
PA-600	35	33.3	46.3	3.6	16.8	10/8	0.84
PA-700	33	35.7	34.6	2.0	27.9	13/11	0.84
PA-800	13	51.8	30.5	1.7	16.0	211/219	0.85
PA-900	10	64.3	23.3	1.2	11.2	723/820	0.94
PA-1000	7	77.0	15.1	0.6	7.3	960/1092	0.96

Based on a literature review, Figure 1 shows that the catalytic performance of PA-900 surpasses that of most reported metal-free heteroatom-doped carbon materials. This suggests that the electron-donating properties of phosphorus in the carbon structure are expected to produce a higher electron localization in adjacent carbon atoms, resulting in higher reactivity of these carbon atoms and thus improving the catalytic performance towards the HER. This study sheds light on the origin of the catalytic activity of P-doped carbons and opens new perspectives to achieve improved HER performance by combining P-C-type species with other heteroatoms or defects.

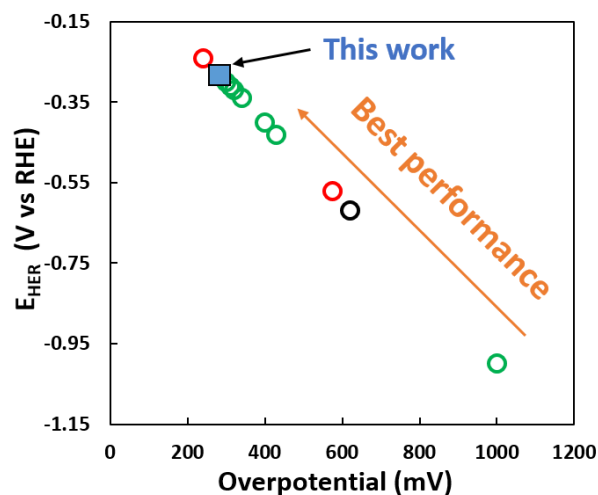


Figure 1. Literature comparison of the HER performance of similar materials (unfilled circles: red for N-doped carbons, green for P-doped carbons, and black for undoped-carbon) to PA-900 (blue solid square).

Acknowledgements

This study was partially supported by the French PIA project “Lorraine Université d’Excellence”, reference ANR-15-IDEX-04-LUE, and the TALiSMAN project funded by ERDF (2019-000214). SGD thanks the Ministerio de Universidades, the European Union, and the University of Oviedo for the financial support (MU-21-UP2021-030 30267158). JQB thanks the Ministerio de Universidades, the European Union, and the University of Alicante for the financial support (MARSALAS21-21).

References

- [1] S. García-Dalí, J. Quílez-Bermejo, J. Castro-Gutiérrez, N. Baccile, M. T. Izquierdo, A. Celzard, V. Fierro, Green and easy synthesis of p-doped carbon-based hydrogen evolution reaction electrocatalysts. Carbon. Under review. Manuscript ID: CARBON-D-23-00567.

AEROGEL DE GRAFENO DOPADOS CON NITRÓGENO COMO ELECTROCATALIZADORES HER

**J. Cencerrero¹, P. Sánchez¹, A. de Lucas-Consuegra¹, A.R. de la Osa¹, J. Serrano¹,
A. Romero²**

¹*Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ciencias y Tecnologías Químicas,*

²*Escuela Técnica Superior de Ingenieros Agrónomos. Universidad de Castilla-La-Mancha, Avda. Camilo José Cela 12, E- 13071, Ciudad Real, España.*

javier.cencerrero@uclm.es

Actualmente, la energía obtenida a través de los combustibles fósiles (petróleo, gas natural y carbón) se presenta como un problema medioambiental extendido internacionalmente. Debido a esto, en los últimos años se están realizando grandes esfuerzos para incorporar energías renovables y sostenibles al *mix* energético. En este contexto, el hidrógeno verde está adquiriendo gran relevancia por ser un excelente vector energético que se puede obtener sin huella de carbono. De esta forma, la electrólisis de agua o el electro-reformado de bioalcoholes en una celda PEM (*Proton Exchange Membrane*) generaría en el cátodo una recombinación de los H⁺ procedentes de una migración desde el ánodo, obteniéndose H₂ siguiendo la reacción denominada HER (*Hydrogen Evolution Reaction*). Tradicionalmente, esta reacción ha sido estudiada con catalizadores basados en platino, pero estos presentan altos costes y baja disponibilidad, lo que dificulta su escalado industrial [1]. Por ello, actualmente los estudios se centran en desarrollar electrocatalizadores, más sostenibles, que no requieran de la deposición de un metal para conseguir una alta actividad. Así, los electrocatalizadores libres de metal, basados en aerogeles de grafeno dopados con heteroátomos, están adquiriendo gran importancia en la actualidad debido a su conductividad eléctrica y superficie activa [2]. Además, se trata de materiales sintetizados a partir de grafito, un material carbonoso sostenible. Por ello, en este estudio se han sintetizado y caracterizado diferentes aerogeles de óxido de grafeno reducido dopados con nitrógeno (NrGOA) utilizando hidrazina hidratada como agente reductor y como dopante en la síntesis. Se estudió la influencia de la cantidad de agente reductor, observando como el tipo de nitrógeno que se incorpora en la estructura del electrocatalizador es determinante en su actividad. Se ha concluido que el nitrógeno de tipo cuaternario es el óptimo para mejorar la actividad electrocatalítica del aerogel, ya que genera propiedades de semiconductor tipo n en el electrocatalizador.

Con el fin de incrementar el rendimiento por tanda, se realizó un estudio de la influencia de la cantidad de disolvente utilizada en la síntesis. Para ello, se sintetizaron diferentes aerogeles manteniendo constante la relación másica entre los reactivos (reductor/óxido de grafito), pero disminuyendo la de estos con el disolvente utilizado, llegando a utilizar en síntesis la solución hasta siete veces más concentrada. Se observó como la excesiva disminución de disolvente afectaba en gran medida a la estructura porosa del aerogel obtenido, siendo en la síntesis con menos disolvente, en la que el material mostró peor área BET y menor porosidad. Además, la reducción excesiva de disolvente en la síntesis afectó también negativamente al grado de reducción del electrocatalizador, por lo que aumentó la presencia de grupos funcionales oxidados en este. Estas variaciones provocaron que la actividad electroquímica del aerogel disminuyera. A pesar de esto, este estudio permitió reducir a la mitad la cantidad de disolvente en la síntesis manteniendo las propiedades electroquímicas intactas, para acabar produciendo el doble de catalizador por tanda.

Por último, se estudió la influencia de la temperatura de calcinación como etapa final de la síntesis, concluyendo que es un paso crucial debido a los cambios morfológicos que produce en los aerogeles. En la **Figura 1a** se muestra la distribución de tamaño de poro obtenida para

NrGOA calcinado a 600 °C, donde puede apreciarse una distribución bimodal de poros, la cual podría mejorar el comportamiento electrocatalítico, ya que mejoraría la transferencia de materia. La calcinación además provocó una disminución de la cantidad de grupos funcionales de oxígeno, manteniendo la alta cantidad de defectos producidos por el agente reductor. La elevada porosidad, área superficial BET (397 m²/g) y el dopaje con nitrógeno favorecieron la actividad electroquímica en la muestra calcinada a 600 °C. Para estudiar el comportamiento electroquímico se realizaron voltametrías de barrido lineal (LSV) que se muestran en la **Figura 1b** obteniéndose un sobrepotencial de -101 mV vs RHE a -10 mA cm⁻² con la muestra calcinada a 600 °C, sobrepotencial muy bajo y comparable al catalizador comercial 20%Pt/C, teniendo en cuenta que el material preparado es un electrocatalizador sin metal. Además, se observó como con la muestra que fue calcinada a 800 °C se obtuvieron valores de sobrepotencial bastante inferiores (-360 mV vs RHE a -10 mAcm⁻²). A esta temperatura la estructura porosa del material colapsó como se puso de manifiesto con la brusca disminución del área superficial (268 m²/g).

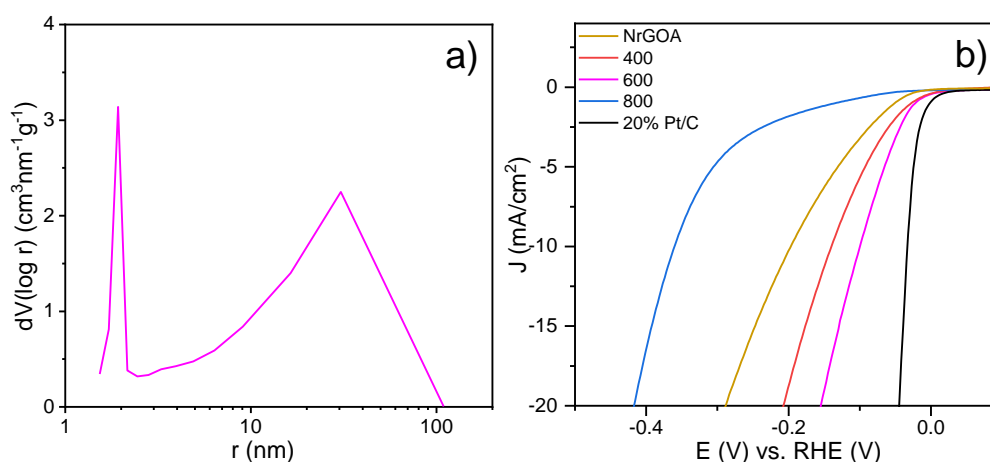


Figura 1. a) Distribución de tamaño de poro de la muestra calcinada a 600 °C y b) LSVs de NrGOA sin calcinar y calcinado a diferentes temperaturas (°C)

Agradecimientos

Los autores agradecen al Ministerio de Ciencia e Innovación (Agencia Estatal de Investigación. Proyecto PID2019-107499RB-100) y la beca FPI (BES-2020-093865) por su apoyo financiero.

Referencias

- [1] J. Cencerrero Fernández del Moral, A. Romero Izquierdo, P. Sánchez Paredes, O. Avilés-García, I. Fernandez-Reina, *New Advances in Graphene-Based Three-Dimensional Structures: Synthesis and Applications*, <https://Services.Igi-Global.Com/Resolovedoi/Resolve.aspx?Doi=10.4018/978-1-7998-8936-6.Ch005>. (1AD) 101–128.
- [2] J. Cencerrero, P. Sánchez, A. de Lucas-Consuegra, A.R. de la Osa, A. Romero, Influence of the reducing agent on the physicochemical and electrocatalytic properties of graphene-based aerogels, *FlatChem*. 36 (2022) 100435.

A NOVEL APPROACH TO THE DESIGN AND MANUFACTURE OF METAL-BASED STRUCTURED CATALYSTS INCLUDING 3D-PRINTING AND ELECTROCHEMICAL DEPOSITION TECHNIQUES

O. Bazta¹, M.P. Yeste¹, H. Vidal¹, A.J. Gámez², H. García², J.M. Gatica¹, J.J. Calvino¹, J. López-Castro¹, L. González-Rovira¹, J. Botana¹, M.A. Cauqui¹, J.C. Hernández-Garrido¹

¹*Department of Materials Science, Metallurgy Engineering and Inorganic Chemistry, University of Cádiz, 11519 Puerto Real, Spain*

²*Department Mechanical Engineering and Industrial Design, University of Cadiz, 11519 Puerto Real, Spain*
jcarlos.hernandez@uca.es

Introduction

A multidisciplinary approach is performed in the development of structured catalysts based on 3D printed metallic honeycomb monoliths, which allows overcoming some of the barriers that limit the industrial application of significant catalytic processes such as those related with CO₂ valorization [1,2]. In particular, Ni/CeO₂ catalysts have been incorporated into stainless steel honeycomb monoliths and evaluated in the Dry Reforming of Methane (DRM) reaction. Moreover, taking advantage of the conductive nature of the metallic substrate, a methodology that allows the incorporation of the active phase by electrochemical deposition has been implemented [3].

Experimental/methodology

Martensitic 15-5PH Stainless-steel honeycomb-type monoliths, with chemical composition according to the UNS S15500, ASTM A564, were obtained by Powder Bed Laser Fusion. This fabrication method allows the control of parameters such as wall thickness and/or channel geometry (Figure 1). Ni and Ce were electrodeposited onto the metallic monolith by a two-steps chemical electrodeposition method. Cerium (III) and nickel (III) nitrates hexahydrated were used as precursors. The catalytic activity was investigated in the DRM reaction at 750 °C.

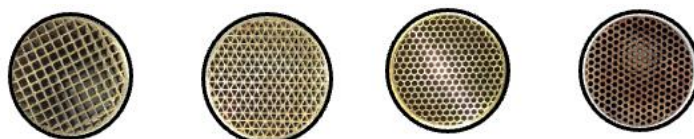


Figure 1: Axial view of stainless steel honeycomb monoliths with different channel geometries obtained by 3D-printing.

Results and discussion.

The bare monoliths exhibited impressive activity, which is probably related to their intrinsic nickel content. The electrodeposited Ni/Ce systems showed outstanding efficiency in terms of activity and stability (conversion ca. 95% up to 48 h), where no deactivation was noticed within extended experiments time. SEM showed that particles containing Ni and Ce were satisfactorily grown on the surface of the monolith channels. (Figure 2). The results obtained suggest that the approach proposed here might have great potential not only in the DRM but also in other catalytic processes combining an optimized active phase deposition with a very versatile 3D fabrication of metallic monolith.

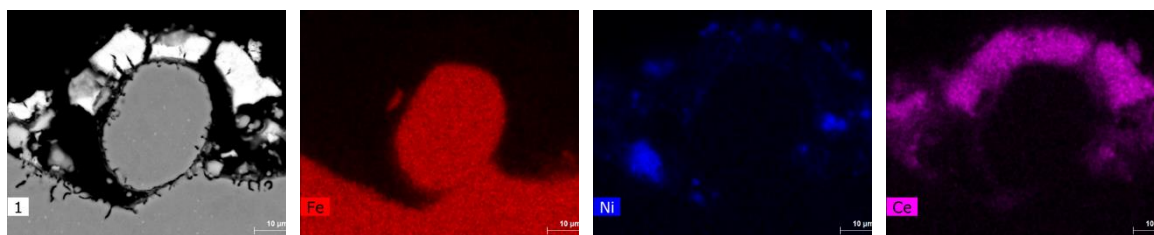


Figure 2: SEM image and EDX compositional analysis showing the distribution of elements on the surface of a piece of cell from one of the investigated Ni/Ce/monoliths.

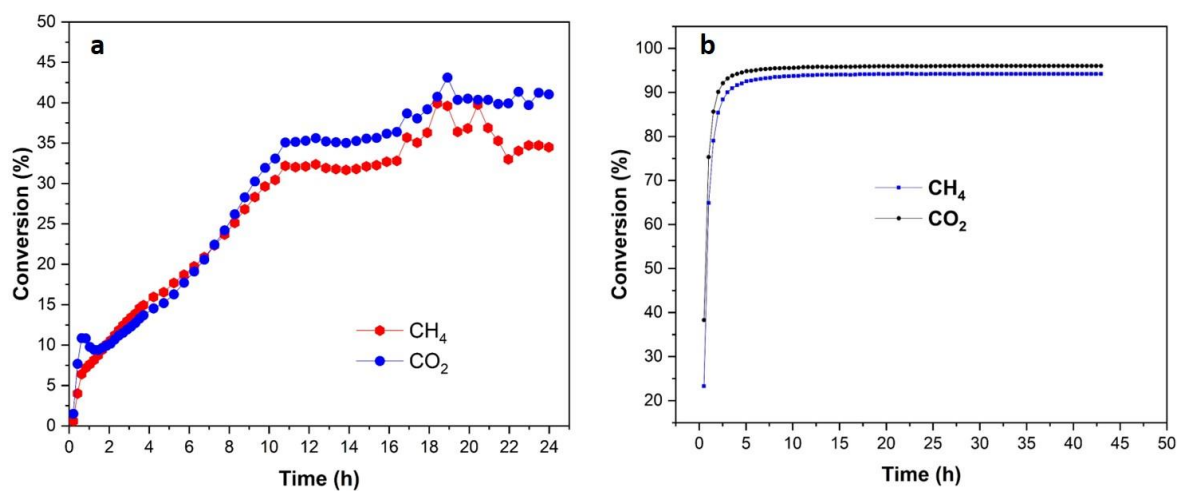


Figure 3: Catalytic performance of bare monolith (a) and Ni/Ce/monolith (b). (Reaction conditions: 750 °C as a reaction temperature. - CH₄:CO₂ = 1:1, including in-situ reducing treatments H₂(5%)/Ar at 750 °C (2 h))

Acknowledgments

We acknowledge financial support from Junta de Andalucía PAIDI2020 Project P20-00918.

References

- [1] F. Agueniou et al., *Catal. Commun.* 148 (2021) 106181.
- [2] F. Agueniou, et al. *Catal. Today.* 383 (2022) 226–235.
- [3] L. González-Souto et al. *Part. Part. Syst. Charact.* (2019) 36, 1900168.

FUNCTIONALIZATION OF PEROVSKITES WITH EXSOLVED ALLOYED METALLIC NANOPARTICLES FOR HIGH TEMPERATURE CO₂ ELECTROLYSIS

A. J. Carrillo^{*1}, A. López-García¹, J. M. Serra¹

¹ *Instituto de Tecnología Química (Universitat Politècnica de València – Consejo Superior de Investigaciones Científicas), Av. Los Naranjos, s/n, 46022 Valencia, Spain*

alcardel@itq.upv.es

Solid Oxide Electrolysis Cells (SOEC) are attractive highly efficient devices for the production of green fuels that operate at high temperatures (600-800 °C) using earth abundant materials. SOEC electrodes are generally based on mixed ionic electronic conductors (MIEC). Traditionally, metallic nanoparticles (NPs) (e.g. Ni) are incorporated into the electrode by impregnation methods to boost the surface electro-catalysis. However, prolonged operation at the high working temperatures induces sintering of the impregnated NPs, which reduces the chemical activity over time. In this respect, the exsolution process from perovskite oxides emerges as a promising alternative to achieve highly dispersed and stable metallic NPs by annealing in a H₂-containing atmosphere. The great advantage is that exsolved metallic NPs remain anchored to the oxide backbone, preventing sintering. Besides, they improve electrode resistance against carbon deposition, providing a better long-term performance under catalytic tests compared to commercial noble metal-supported catalysts. Additionally, by a careful compositional control it is possible to exsolve metallic alloy nanoparticles in a facile manner, which can trigger unprecedented electrocatalytic properties.

This work focuses on the exsolution of multicomponent metallic Ni-Co-Fe alloys from Sr₂FeCo_{0.2}Ni_{0.2}Mn_{0.1}Mo_{0.5}O_{6-δ} perovskite electrodes in which we show the possibility of tuning the alloy composition by a careful adjustment of the exsolution conditions and its effect on the electrolysis of CO₂. Interestingly, we proved that by carefully choosing the exsolution processing conditions, it is possible to adjust the Ni/Co/Fe content of the exsolved nanoparticles. These materials were tested as fuel electrodes for CO₂ electrolysis, exhibiting high Faradaic efficiencies and lower polarization resistance when functionalized with ternary alloy exsolved nanoparticles of 10 nm size. Finally, we will briefly report on the kinetic insights of ternary alloyed nanoparticle growth during exsolution based on in situ characterization techniques. These experiments allow determining the temperature at which the metallic species form the exsolved nanoparticles as well as providing detailed information into the surface chemistry evolution and crystallographic changes occurring during the exsolution process. In summary, this talk will provide useful processing guidelines for further development of multi-element metallic alloys that could be extended to other thermo- and electrocatalytic processes for the production of fuels and chemicals based on the valorization of CO₂.

Acknowledgements

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

EMPLEO DE LA ZEOLITA Zr-Al-BETA COMO CATALIZADOR BIFUNCIONAL BRØNSTED-LEWIS EN LA CONDENSACIÓN ALDÓLICA DE ÁCIDO LEVLÍNICO Y FURFURAL

N. Uricochea, S. Jerez, G. Morales, M. Paniagua, J.A. Melero

*Grupo de Ingeniería Química y Ambiental (GIQA), Universidad Rey Juan Carlos, C/ Tulipán s/n, 28933, Móstoles, Madrid, Spain
natalia.uricochea@urjc.es*

El sector del transporte es responsable de aproximadamente una cuarta parte de las emisiones mundiales de gases de efecto invernadero (GEI), ya que los combustibles para el transporte se obtienen principalmente de combustibles fósiles convencionales. Con el fin de disminuir las emisiones de GEI para un futuro sostenible, muchos países están adoptando diferentes políticas y medidas, como las descritas en el Pacto Verde Europeo (“The European Green Deal”), publicado por la Comisión Europea (COM/39 2019/640). En concreto, el transporte aéreo resulta muy difícil de descarbonizar y, para alcanzar los ambiciosos objetivos marcados de lograr la descarbonización completa en 2050, la aviación debe concentrarse en aumentar la eficiencia de los carburantes, así como en el desarrollo de carburantes sostenibles de aviación (SAFs).

Entre las diferentes materias primas, la biomasa lignocelulósica tiene un alto potencial para producir biocombustible para aviones, ya que es la forma de biomasa más abundante y accesible en la tierra, siendo también una materia prima de bajo coste, en particular la biomasa residual de la agricultura y la silvicultura [1]. El ácido levulínico (AL) y el furfural (FAL) se consideran dos de los productos químicos más prometedores provenientes de la biomasa lignocelulósica. Dado que ambas moléculas tienen cinco átomos de carbono, la condensación aldólica de ambas conduce a la producción de compuestos C₁₀, longitud adecuada para ser usados como precursores de biocombustibles de aviación (Figura 1). Finalmente, para obtener el SAF definitivo, se deberán llevar a cabo etapas posteriores para eliminar los átomos de oxígeno presentes en la molécula mediante reacciones de hidrogenación (HDO).

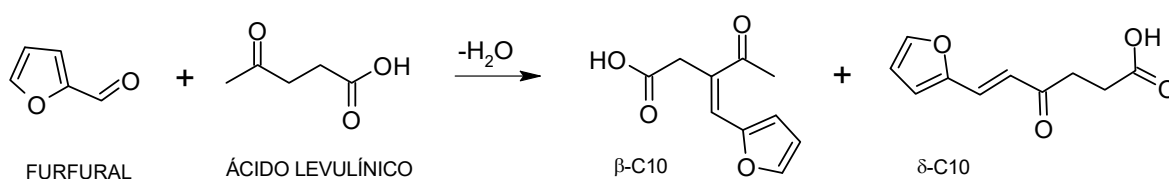


Figura 1. Esquema de reacción de la condensación aldólica de furfural con ácido levulínico.

El uso de catalizadores básicos homogéneos en la condensación de AL y FAL presenta ciertas limitaciones, tales como bajas selectividades, problemas ambientales, así como la inevitable formación de un residuo polimérico [2]. Por lo tanto, es necesario desarrollar catalizadores sólidos eficientes para lograr una alta actividad, selectividad y estabilidad en este proceso. En este sentido, los catalizadores ácidos heterogéneos podrían ser una alternativa prometedora.

En esta contribución se han sintetizado una serie de catalizadores bifuncionales basados en zeolita Beta con diferentes relaciones Al/Zr [3], nombrados Zr-Al-Beta (x), siendo x el %Zr en peso (Tabla 1). La incorporación de Zr en la estructura, después de la desaluminación parcial de la zeolita H-Beta comercial, se logró con éxito preservando la integridad de la

estructura zeolítica e introduciendo los átomos de Zr en las vacantes de Al generadas, sin evidencia de grandes dominios de ZrO_2 .

Tabla 1. Composición de las zeolitas Zr-Al-Beta sintetizadas.

Catalizador	%Al	%Zr	Al/Zr
Al-Beta (0)	1,49	0	-
Zr-Al-Beta (0,7)	1,09	0,73	5,0
Zr-Al-Beta (1,7)	0,89	1,67	1,8
Zr-Al-Beta (2,1)	0,38	2,11	0,6
Zr-Al-Beta (2,9)	0,36	2,90	0,4
Zr-Al-Beta (3,9)	0,12	3,94	0,1

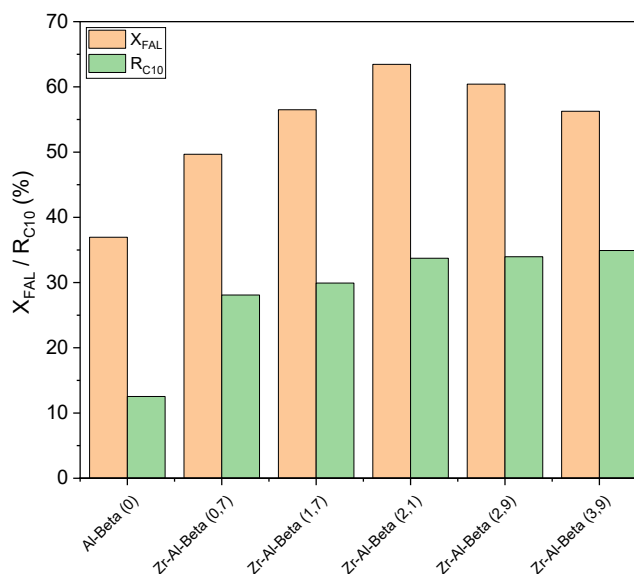


Figura 2. Actividad catalítica de las zeolitas Zr-Al-Beta sintetizadas en la condensación aldólica de AL y FAL.
 X_{FAL} (%) = mol_{FAL} convertidos / mol_{FAL} iniciales \times 100.
 R_{C10} (%) = mol_{C10} producidos / mol_{FAL} iniciales \times 100.

La actividad catalítica de estos materiales bifuncionales ha sido evaluada en la condensación aldólica de AL y FAL sin disolvente a 120 °C, en términos de conversión de FAL (X_{FAL}) y de rendimiento a los productos de condensación C10 (R_{C10}) (Figura 2). Las condiciones de reacción han sido: relación molar AL/FAL = 10/1, relación másica FAL/Cat = 5/1 y tiempo de reacción = 4 h. La zeolita comercial de referencia muestra una baja producción de los compuestos C10 a la temperatura ensayada. Como se puede observar, la sustitución progresiva de especies de aluminio por Zr favorece la condensación aldólica de AL y FAL, minimizando al mismo tiempo la formación de subproductos no deseados. Estos resultados se pueden explicar en base a los dos tipos de funcionalidades catalíticas que presentan los catalizadores Zr-Al-Beta sintetizados: centros ácidos tipo Brønsted, provenientes de protones compensadores de déficit de carga en tetraedros de Al, y centros ácidos tipo Lewis proporcionados por las especies restantes de aluminio fuera de la red, así como de los átomos de Zr que se encuentran sustituyendo las especies de aluminio extraídas. El catalizador con la relación Al/Zr más baja es el que proporciona los mejores resultados en términos de rendimiento a los productos de condensación C10, por lo que se puede concluir que la incorporación de centros ácidos tipo Lewis en los catalizadores aumenta la actividad y, especialmente, la selectividad hacia el producto de condensación deseado, mejorando el balance de carbono de la reacción.

Agradecimientos

Los autores quieren agradecer la financiación recibida del Ministerio de Ciencia e Innovación de España a través del proyecto SAFADCAT (PID2021-122334OB-I00), y de la Unión Europea a través del programa EU's Horizon Europe Research and Innovation a través del proyecto BIOCTANE (GA 101084336).

Referencias

- [1] H. Wang et al. (2020), *Renewable and Sustainable Energy Rev.*, 120, 109612.
- [2] A.S. Amarasekara et al. (2015), *Ind. Crops Prod.*, 546–549.
- [3] B. Hernández et al. (2016), *Green Chem.*, 18, 5777-5781.

DESHIDRATACIÓN DE ALCOHOL TETRAHIDROFURFURÍLICO A DIHIDROPIRANO USANDO CATALIZADORES ÁCIDOS $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$: MONITORIZACIÓN *IN-SITU* DE LA REACCIÓN MEDIANTE DRIFT

J.A. Pulido, F. Vila, D. M. Alonso, M. López Granados, R. Mariscal

*Grupo de Energía y Química Sostenible (EQS), Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (ICP-CSIC),
C/ de Marie Curie, 2, 28049, Madrid, España.
ja.pulido@csic.es*

Introducción. El 1,5-pentanodiol (1,5-PDO) es un producto químico de alto valor añadido debido a sus múltiples aplicaciones [1]. La producción de 1,5-PDO a partir de derivados del petróleo es costosa, pues implica etapas complejas y las materias primas C_5 derivadas del petróleo no están disponibles a gran escala. En cambio, sí que existen materias primas C_5 obtenidas a partir de biomasa, como el furfural (FUR), que se produce a escala industrial. Entre las rutas sostenibles actuales para producir 1,5-PDO a partir de FUR, la más competitiva es la ruta de deshidratación-hidratación-hidrogenación (DHH) (Figura 1). Aunque dicha ruta se realiza en varios pasos, permite obtener rendimientos elevados empleando catalizadores baratos [2]. Un paso esencial de la ruta DHH es la deshidratación en fase gaseosa de alcohol tetrahidrofurfurílico (THFA) para dar lugar a dihidropirano (DHP) (Figura 1 recuadro azul). Las condiciones óptimas para dicha reacción han sido descritas [2], obteniendo rendimientos de DHP del 86% empleando $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ como catalizador a $375\text{ }^\circ\text{C}$ en un reactor de flujo continuo. En el presente trabajo se desea disminuir la temperatura de reacción, sin afectar el rendimiento hacia DHP y la estabilidad del catalizador. Para ello, se prepararon catalizadores ácidos basados en óxidos mixtos $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$. El cumplimiento de dicho objetivo permitiría obtener 1,5-PDO a partir de biomasa de forma más competitiva.

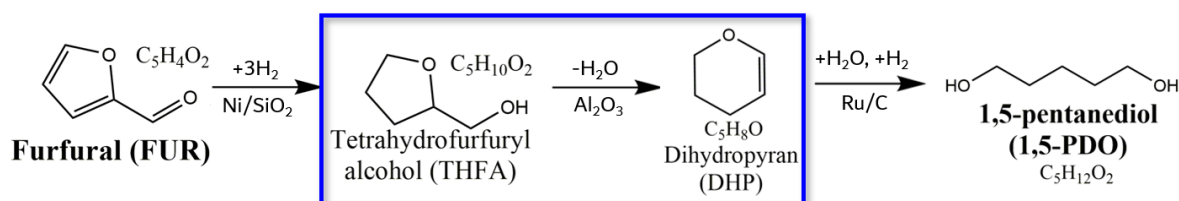


Figura 1. Esquema de la ruta DHH. En el recuadro azul se resalta la reacción en estudio; deshidratación de THFA para producir DHP.

Experimental. Se estudiaron cinco catalizadores ácidos; dos óxidos simples comerciales (Al_2O_3 com y TiO_2 com) y tres óxidos mixtos sintetizados por el método sol-gel [3] que se etiquetaron como **Ti(0,33)-Al**, **Ti(0,50)-Al** y **Ti(0,67)-Al**; entre paréntesis se especifica la fracción molar de TiO_2 . Por otro lado, la monitorización in situ mediante espectroscopía infrarroja de reflectancia difusa (DRIFT) de la reacción nos permitirá detectar reactivos, intermedios de reacción y/o especies de desactivación y productos en la superficie del catalizador. Por tanto, la reacción de deshidratación de THFA para obtener DHP fue monitoreada in-situ en DRIFT a $200\text{ }^\circ\text{C}$ y $400\text{ }^\circ\text{C}$. Con cada catalizador la reacción se monitoreó durante 30 minutos.

Resultados y discusión. A modo de ejemplo, en la Figura 2.a., se muestra la serie de espectros obtenidos a distintos tiempos empleando el catalizador **Ti(0,50)-Al**, a $200\text{ }^\circ\text{C}$. La Figura 2.b. muestra los espectros obtenidos, a $200\text{ }^\circ\text{C}$, para los cinco catalizadores justo antes

de cortar la alimentación de THFA (19,5 min). Las bandas infrarrojas observadas a 2973 y 2875 cm^{-1} se asocian a la presencia de THFA en la superficie del catalizador, mientras que las bandas de absorción a 1597 cm^{-1} (tensión en alquenos del enlace C=C) y 1463 cm^{-1} (flexión en alcanos del enlace C-H) pueden asociarse a la formación de DHP. Por lo tanto, la información que nos proporciona estos experimentos es que los catalizadores óxidos mixtos sintetizados mediante sol-gel, a diferencia de los catalizadores óxidos simples comerciales, muestran actividad a temperaturas tan bajas como 200 °C. En particular, basándonos en los espectros DRIFT obtenidos, el catalizador **Ti(0,50)-Al** es el que presenta mejor comportamiento. Cuando estos experimentos se realizaron a 400 °C, ya todas las muestras fueron activas para la reacción de deshidratación de THFA. La mejora en el comportamiento de los catalizadores óxidos mixtos frente a los óxidos simples se debe, principalmente, a la diferente acidez superficial (determinada por DRIFT tras la adsorción de piridina y acetonitrilo deuterado como moléculas sondas básicas).

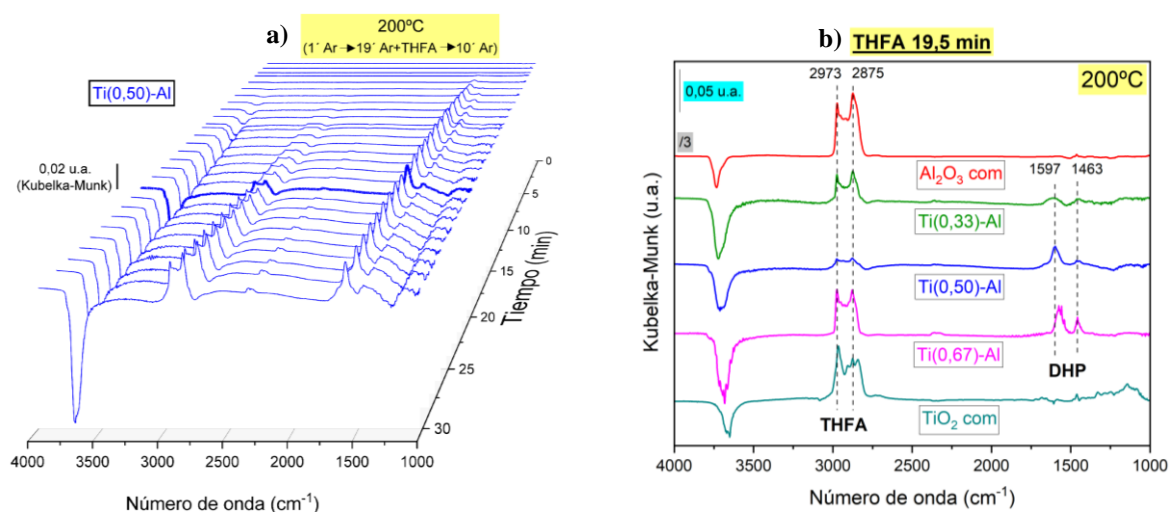


Figura 2. a) Serie de espectros DRIFT obtenidos a 200 °C y a distintos tiempos de reacción, empleando Ti(0,50)-Al como catalizador. b) Espectros DRIFT obtenidos justo antes de cortar la alimentación de THFA, a 200 °C, para los catalizadores ácidos TiO_2 - Al_2O_3 .

En conclusión, los resultados obtenidos resultan prometedores en cuanto al uso de catalizadores óxidos mixtos TiO_2 - Al_2O_3 para reducir la temperatura de deshidratación de THFA en fase gas, para obtener DHP.

Referencias.

- [1] Kurniawan, R.G.; Karanwal, N.; Park, J.; Verma, D.; Kwak, S.K.; Kim, S.K.; Kim, J. *Applied Catalysis B: Environmental* **2023**, *320*, 121971.
- [2] Brentzel, Z.J.; Barnett, K.J.; Huang, K.; Maravelias, C.T.; Dumesic, J.A.; Huber, G.W. *ChemSusChem* **2017**, *10*, 1351-1355.
- [3] Escobar, J.; De Los Reyes, J.A.; Viveros, T. *Industrial and Engineering Chemistry Research* **2000**, *39*, 666-672.

Agradecimientos. El trabajo ha sido financiado por los proyectos FRACTION (N° 101023202) de la Unión Europea, SusChemPol (PLEC2021-007793) y Cat4BioMon (PID2021-122736OB-C41) por la Agencia Estatal de Investigación del Gobierno de España.

CATALIZADORES BASADOS EN COBRE PARA LA VALORIZACIÓN DEL ACETILENO

E. Campos-Castellanos¹, M.V. Morales¹, J.M. Conesa^{1,2}, A. Guerrero-Ruiz¹

¹ *Departamento de Química Inorgánica y Química Técnica, UNED, 28232, Las Rozas, Madrid, Spain*

² *Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC, 28049, Madrid, Spain*

mvmorales@ccia.uned.es

Tradicionalmente, la hidrogenación parcial de un alquino a un alqueno se ha explorado con el objetivo de purificar las corrientes de olefinas para fabricar materias primas de calidad polimérica. De hecho, la hidrogenación selectiva de acetileno, catalizada fundamentalmente por Pd, fue una de las reacciones de hidrogenación más estudiadas en el último siglo para este fin. Esta y otras reacciones de transformación del acetileno están adquiriendo cada más relevancia, debido al resurgir de esta molécula como posible plataforma, al poderse obtener mediante procesos tecnológicos más eficientes y “verdes” a través de la síntesis del CaC_2 a partir de biochar. Sin embargo, aún persisten varios retos que superar en la valorización del acetileno: (i) la sobre-hidrogenación que sufre el etileno formando etano¹, (ii) la desactivación del catalizador como consecuencia de la deposición de especies de alto peso molecular (“green oil”) resultado de reacciones de oligomerización del acetileno y/o etileno, y (iii) el elevado coste del Pd. En un intento de superar estos desafíos, los catalizadores de Cu soportados están ganando cada vez más atención, tanto para las reacciones de hidrogenación selectiva –debido a su baja actividad para la activación de H_2 que hace que sean inherentemente selectivos al alqueno–, como para lo que sería más deseable conseguir: una dimerización controlada rindiendo butenos. No obstante, la literatura indica que el Cu no es especialmente activo para la hidrogenación de alquinos a baja temperatura y tiende a producir cantidades significativas de oligómeros que conducen a su desactivación. Esto implica que sea necesario operar a temperaturas entre 150 y 200 °C^{2,3}, además de recurrir a la modificación del soporte con óxidos metálicos o a la utilización de catalizadores bimetalicos. Por ejemplo, la adición de Pd a un catalizador de $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ produjo una alta selectividad hacia etileno (>70%) en valores de conversión total (>99%) a 100 °C, lo que implicaba una disminución de 50 °C en la temperatura necesaria para obtener el mismo nivel de conversión que con el monometálico de Cu⁴. En resumen, aunque el Cu monometálico da lugar a una adecuada selectividad para hidrogenación parcial⁵, sigue exhibiendo una baja actividad catalítica en comparación con el Pd. Además, a las temperaturas de operación que se requieren es difícil controlar las reacciones de polimerización y, por consiguiente, la desactivación de los catalizadores.

En este trabajo, se han estudiado una serie de catalizadores basados en Cu soportados en materiales de carbono nanoestructurados (grafito de alta superficie, HSAG, y materiales grafénicos). Asimismo, se ha explorado la adición de un segundo metal (Ni, Ag) y el dopado del soporte del material grafénico con nitrógeno. En este caso se trata de inducir propiedades básicas o dadoras de electrones en el soporte, denominado GOE-u⁶. Las fases metálicas se han incorporado en todos los casos mediante el método de impregnación a humedad incipiente empleando como precursores la correspondiente sal de nitrato. Los ensayos catalíticos se llevaron a cabo en reactor de lecho fijo (d.i.=9mm) empleando 100 mg de catalizador, a presión atmosférica y alimentando una mezcla de 2% de C_2H_2 y 8% de H_2 balanceada con N_2 para dar un ratio H_2 :acetileno de 4:1 y una velocidad espacial de 0.75 h⁻¹. Los productos de reacción se han analizado mediante un cromatógrafo de gases (TCD+FID) conectado en línea a la salida del reactor.

Los resultados obtenidos con Cu/HSAG indican que se necesitan temperaturas a partir de 100 °C para activar el acetileno, obteniéndose pequeñas cantidades de etano en todo el rango de temperaturas estudiado (Figura 1), confirmando la actividad intrínseca del Cu para la hidrogenación parcial. A pesar de esto, la selectividad a etileno está limitada entre el 55 y el 63%, debido a la presencia de reacciones de oligomerización, como se pone de manifiesto en la selectividad hacia los productos C4-C6 y en la disminución del balance de carbono (Tabla 1). Por otro lado, la adición de Ni al catalizador de Cu conduce a un aumento significativo en la conversión (100%) pero a costa de la formación casi exclusiva de etano (Tabla 1). La modificación de los centros activos de Cu con Ag provoca una disminución en la selectividad hacia la fracción C4-C6, pero al mismo tiempo aumenta ligeramente la de etano, de modo que se mantiene la selectividad hacia etileno. El soporte basado en grafeno dopado con N (GOE-u), aunque provoca una disminución significativa de la actividad intrínseca del Cu, también inhibe la formación de productos de oligomerización como se pone de manifiesto en la baja selectividad hacia los oligómeros C4-C6, además del adecuado balance de carbono (Tabla 1). En general, operando a altas conversiones se observa un descenso inicial en la actividad catalítica que tiende a estabilizarse transcurridos unas 2h, mientras que con un nivel de conversión bajo-moderado los catalizadores muestran una alta estabilidad (Figura 2).

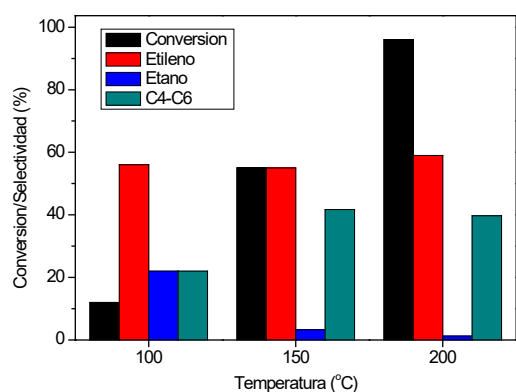


Figura 1. Valores de conversión y selectividad obtenidos con 100 mg de Cu/HSAG.

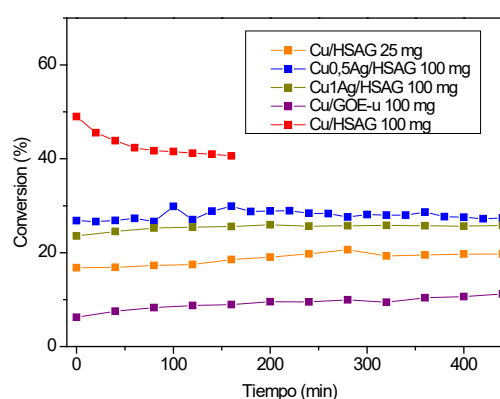


Figura 2. Ensayos de estabilidad a 150 °C.

Tabla 1. Valores de selectividad y balance de C obtenidos con los diferentes catalizadores a 150 °C.

Catalizador	Selectividad etileno	Selectividad etano	Selectividad oligómeros C4-C6	Balance C (%)
Cu/HSAG	61	6	33	78
Cu1Ni/HSAG	0	85	15	97
Cu0,5Ag/HSAG	62	10	26	85
Cu1Ag/HSAG	62	13	23	88
Cu/GOE-u	63	25	11	98

Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado por la AEI, proyecto PID2020-119160RB-C22.

¹ M. Tejada-Serrano, M. Mon, B. Ross, F. Gonell, J. Ferrando-Soria, A. Corma, A. Leyva-Pérez, D. Armentano, E. Pardo, *J. Am. Chem. Soc.*, 140 (2018) 8827.

² B. Bridier, N. López, J. Pérez-Ramírez, *J. Catal.* 269 (2010) 80.

³ J.A. Anderson, M. Fernández-García, A. Martínez-Arias in: J.A. Anderson, M. Fernández-García (Eds.), ICP, London, 2004, p. 123.

⁴ A.J. McCue, C.J. McRitchie, A.M. Shepherd, J.A. Anderson, *J. Catal.* 319 (2014) 127.

⁵ L.R. Redfern, Z. Li, X. Zhang, O.K. Farha, *ACS Appl. Nano Mater.* 1 (2018) 4413.

⁶ M.V. Morales, E. Asedegbega-Nieto, B. Bachiller-Baeza, A. Guerrero-Ruiz, *Carbon* 102 (2016) 426.

DESHIDRATACIÓN SELECTIVA DE XILOSA CATALIZADA POR ÓXIDOS METÁLICOS MIXTOS

E. Cernicharo-Toledo, A De Arribas, J.M. López-Nieto, M.E. Domine

Instituto de Tecnología Química, Universitat Politècnica de València, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Avda. Los Naranjos S/N, 46022, Valencia, Spain

mdomine@itq.upv.es

En la actualidad, el consumo incesante y la disminución continuada de los recursos fósiles (por ej. petróleo) junto con el incremento de la demanda de combustibles y energía a nivel mundial (sobre todo de economías emergentes), así como las nuevas políticas y regulaciones medioambientales en contra de los combustibles fósiles, hacen imperativo el desarrollo de procesos sostenibles, más económicos y eficientes, para la producción de energía y combustibles. En este contexto, la biomasa lignocelulósica es la única fuente renovable de carbono e hidrógeno en la tierra para la producción de energía, combustibles y productos químicos.^[1] De entre las distintas moléculas plataforma que pueden obtenerse a partir de la biomasa, el furfural es una de las más valoradas para la producción de productos químicos con distintas aplicaciones, tales como disolventes para aceites lubricantes, precursores de pesticidas, adhesivos, etc.^[2] El furfural puede obtenerse por despolimerización y posterior deshidratación de la fracción hemicelulósica (polímero de pentosanos, principalmente xilosa) de la biomasa lignocelulósica, a altas temperaturas (150-250°C) en presencia de ácidos minerales (por ej. ácido sulfúrico).^[3] El proceso industrial posee serias desventajas (uso de catalizadores homogéneos y corrosivos, formación de depósitos de huminas, etc.), siendo las innovaciones tecnológicas necesarias para aumentar la posibilidad del desarrollo de una industria química basada en bio-compuestos furánicos.

En los últimos años, se han desarrollado en el ITQ (UPV-CSIC) distintos óxidos metálicos mixtos que presentan propiedades texturales específicas (alta área superficial) y funciones ácidas (sitios Brønsted/Lewis), además de una elevada estabilidad química y térmica, lo que permite su utilización en distintos procesos reactivos en medio acuoso.^[4] En este trabajo, se estudian óxidos metálicos y óxidos metálicos mixtos basados en W y Nb como catalizadores para la deshidratación selectiva de xilosa a furfural en condiciones moderadas de reacción. Su actividad catalítica y el rendimiento a furfural se comparan con aquellos obtenidos con catalizadores homogéneos (ácido sulfúrico) y heterogéneo (zeolita H-USY) de referencia.

Procedimiento experimental:

Los óxidos metálicos y óxidos metálicos mixtos se prepararon de manera comparativa por los métodos de co-precipitación y síntesis hidrotermal, a partir de los correspondientes precursores metálicos.^[4] Los materiales se caracterizaron mediante ICP, XRD, isotermas de adsorción de N₂, HR-TEM y SEM-EDX, FT-IR y TPD-NH₃, y se calcinaron en aire a 450-550°C antes de ser utilizados en los test catalíticos. Estos últimos se llevaron a cabo en un reactor autoclave de 12 mL con interior recubierto de Teflon equipado con un agitador magnético, controladores de presión y temperatura, y válvulas para la inyección/extracción de muestras líquidas o gaseosas. Típicamente, 3 g de una disolución de xilosa al 10% en peso en agua o mezcla agua/etanol se introdujo junto con el catalizador sólido en el reactor. Este se cerró herméticamente y se llevó a cabo la deshidratación de xilosa a 160°C durante 3 horas con agitación continua. Al finalizar, se enfrió el sistema hasta temperatura ambiente, se filtraron los líquidos y estos se analizaron mediante HPLC (Agilent 1200 con detector RI y columna Bio-Rad Aminex HPX-87H, utilizando una disolución de H₂SO₄ (5 mM) como fase móvil a 60°C).

Resultados y discusión:

Se prepararon distintos óxidos metálicos simples y mixtos basados en W y/o Nb (y también con otros metales: Zr, V, etc.); y se ensayaron en la deshidratación catalítica selectiva de xilosa diferentes óxidos metálicos simples y mixtos, comparando su actividad catalítica con catalizadores de referencia tanto homogéneos (<5% p/p H₂SO₄ en agua) como heterogéneos (zeolita H-USY). Como puede observarse en la **Figura 1**, la deshidratación de xilosa ocurre rápidamente en todos los casos dando lugar a la formación de intermediarios, que luego dan preferentemente furfural como producto principal, si la acidez del catalizador (naturaleza y fortaleza), es decir, es la adecuada, aunque los intermedios también pueden reaccionar mediante procesos no-deseados (condensación, resinificación) si los sitios activos poseen menor o mayor acidez (**Figura 1A**). De entre todos los catalizadores ensayados, los óxidos mixtos de W-Nb, con una adecuada combinación de sitios ácidos de Brönsted y Lewis, ofrecieron muy buenos resultados en términos de conversión del azúcar (≈95%) y selectividad al furfural (>36%), valores superiores a los obtenidos con óxidos metálicos simples, comparables a los de zeolita comercial H-USY (cat. sólido de referencia) y cercanos a los alcanzados con ácido sulfúrico diluido (cat. industrial) en las mismas condiciones de reacción (**Figura 1B**). Además, se ha comprobado que el catalizador WNb-O es estable y activo para la producción de furfural incluso después de varios re-usos. Estos resultados son muy promisorios y actualmente se está optimizando la composición del óxido mixto de WNb-O para maximizar el rendimiento a furfural. En definitiva, es posible llevar a cabo la deshidratación selectiva de xilosa a furfural con catalizadores basados en óxidos mixtos de W y Nb, con adecuada combinación de sitios ácidos B/L y elevada estabilidad en condiciones de reacción.

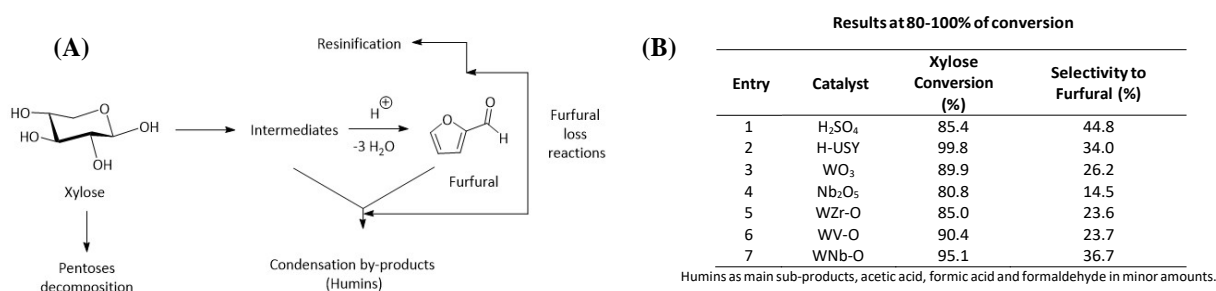


Figure 1. A) Reaction network for furfural synthesis via hydrolysis/dehydration of xylose; B) Catalytic results at 80-100% conversion.

Bibliografía

- [1] Zhang, X.; Wilson, K.; Lee, A. F. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 12328–12368.
- [2] De Jong, W.; Marcotullio, G. *Int. J. Chem. React. Eng.* **2010**, *8*, 1–24.
- [3] Cernicharo-Toledo, F.; Adarsh, P.; Neira D'Angelo, F.; Domine, M.E. **2023**, *to be submitted*.
- [4] Delgado, D.; Fernandez-Arroyo, A.; Domine, M.E.; García-González, E.; Lopez Nieto, J.M. *Catal. Sci. Tech.* **2019**, *9*, 3126-3136.

Agradecimientos

Los autores agradecen la financiación recibida del MINCIU (PID 2021-125897) y también de la Comisión Europea, Programa H2020 (Proyecto HIGFLY: this project has received funding from the European Union's Horizon 2020 research and innovation programme under grant agreement N°101006618).

EFECTO DE LA MORFOLOGIA DE TiO₂ EN LA FOTOPRODUCCIÓN DE H₂ MEDIANTE SISTEMAS Mo_xC/TiO₂

Y. Wang^{1,2,#}, L. Mino³, F. Pellegrino³, P. Ramírez de la Piscina¹, N. Homs^{1,2}

¹ *Departament de Química Inorgànica i Orgànica, secció de Química Inorgànica & Institut de Nanociència i Nanotecnologia (IN2UB), Universitat de Barcelona, Martí i Franquès 1, 08028 Barcelona*

² *Catalonia Institute for Energy Research (IREC), Jardins de les Dones de Negre 1, 08930 Barcelona*

³ *Department of Chemistry and NIS Centre, University of Torino, via Giuria 7, 10125 Torino (Italia).*

[#] *dirección actual: Shenzhen Institute of Advanced Technology, 1068 Xueyuan Av., Shenzhen (China)
narcis.homs@qi.ub.edu*

La producción de H₂ a partir de fuentes renovables por medios fotocatalíticos es muy atractiva desde un punto de vista medioambiental. En este contexto, el TiO₂ es un semiconductor que se ha utilizado ampliamente como fotocatalizador habiéndose intentado mejorar su comportamiento mediante el control de su estructura cristalina, morfología, tamaño de partícula y propiedades superficiales. En particular, para la anatasa se ha demostrado que la presencia de caras {101} favorece la transferencia del fotoelectrón generado, produciendo H₂, mientras que el hueco migraría a las caras {001}, favoreciendo el proceso de oxidación [1,2]. Por otra parte, el uso de co-catalizadores, normalmente metales nobles, también contribuye a evitar la recombinación de las cargas generadas en el semiconductor durante su operación. Dadas las propiedades de los carburos de metales de transición, estos también pueden ser co-catalizadores efectivos que favorezcan la separación de cargas [3]. En este trabajo, se han desarrollado nuevos fotocatalizadores combinando el control de la morfología de las NPs de TiO₂ y el uso de Mo_xC como co-catalizador, para llevar a cabo la fotoproducción de hidrogeno a partir de una disolución acuosa de etanol [4].

Resultados y discusión

Se han utilizado tres tipos de NPs de TiO₂ anatasa con diferente morfología, composición superficial y relación de caras {101}/{001}. NPs laminares, con iones fluoruro en su superficie, TiO₂(NS)-F, y sin ellos, TiO₂(NS)-600 y NPs bipiramidales, TiO₂(bipy). En la Figura 1 se puede observar la morfología diferenciada de las distintas NPs que presentan una relación de caras {101}/{001} de: TiO₂(NS)-F=0.25, TiO₂(NS)-600=0.67 y TiO₂(bipy)=9. La incorporación del co-catalizador Mo_xC (1% de Mo), se realizó mediante un tratamiento con ultrasonidos en atmósfera de Ar de una suspensión etanólica de nanopartículas de Mo_xC previamente sintetizadas [5]. La Figura 2 muestra las imágenes TEM-HRTEM obtenidas para los tres materiales, donde puede observarse la distinta morfología de las NPs de anatasa y una distribución bimodal de partículas de Mo_xC, que se asignaron a fcc MoC (4-6 nm) y hcp Mo₂C (11-12 nm). Los fotocatalizadores se caracterizaron además por XPS, DRX, SEM-EDX y espectroscopia UV-vis. También se realizó su caracterización foto-electroquímica utilizando fotoluminiscencia, medidas de fotocorriente y espectroscopia de impedancia electroquímica. La velocidad de recombinación de las cargas (e⁻/h⁺) generadas, la resistencia al transporte de fotoelectrones y la fotocorriente dependió de la morfología y de la composición superficial de las NPs de anatasa. La velocidad de recombinación de cargas y la resistencia al transporte de electrones siguieron el orden TiO₂(bipy)<TiO₂(NS)-600<TiO₂(NS)-F, mientras que el del valor de fotocorriente fue TiO₂(bipy)>TiO₂(NS)-600>TiO₂(NS)-F. Por otra parte, la presencia de Mo_xC en las NPs de TiO₂ aumentó la fotocorriente, y disminuyó la resistencia al transporte de electrones y la velocidad de recombinación de las cargas, manteniéndose los órdenes indicados anteriormente en función de la morfología de las NPs de anatasa.

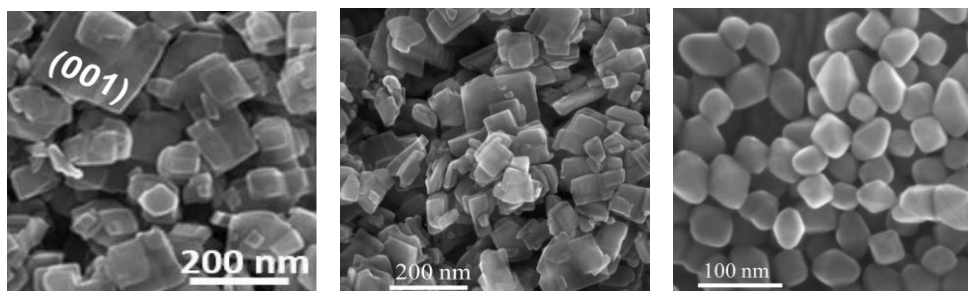


Figura 1. Imágenes TEM de $\text{TiO}_2(\text{NS})\text{-F}$, $\text{TiO}_2(\text{NS})\text{-600}$ y $\text{TiO}_2(\text{bipy})$.

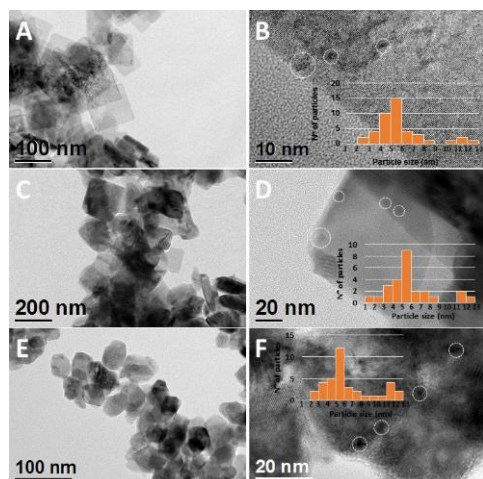


Figura 2. Imágenes TEM, HR-TEM de: A) y B), $\text{Mo}_x\text{C}/\text{TiO}_2(\text{NS})\text{-F}$; C) y D) $\text{Mo}_x\text{C}/\text{TiO}_2(\text{NS})\text{-600}$; E) y F) $\text{Mo}_x\text{C}/\text{TiO}_2(\text{bipy})$.

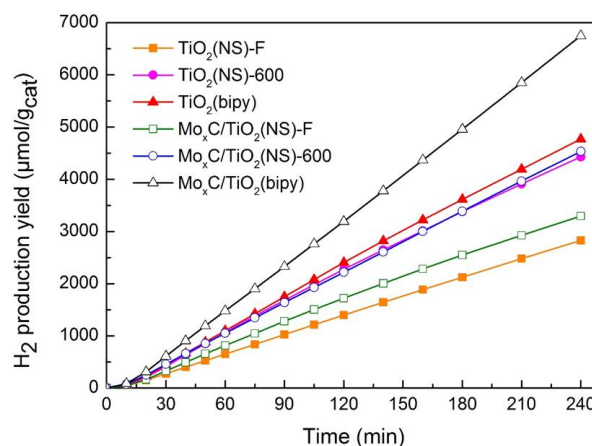


Figura 3. Fotoproducción de H_2 a partir de disoluciones del 25% v/v etanol(aq), utilizando los fotocatalizadores: $\text{Mo}_x\text{C}/\text{TiO}_2(\text{NS})\text{-X}$, $\text{Mo}_x\text{C}/\text{TiO}_2(\text{bipy})$, $\text{TiO}_2(\text{NS})\text{-X}$ y $\text{TiO}_2(\text{bipy})$; 250 mg, $t=4$ h, $T=20$ °C.

La Figura 3 muestra los valores de fotoproducción de H_2 . Además de H_2 , se obtuvieron pequeñas cantidades de CO , CO_2 , CH_4 , C_2H_6 y acetaldehído en fase gas, mientras que en fase líquida el producto detectado mayoritario fue 2,3 butanodiol. Este comportamiento se puede correlacionar bien con las características fotoelectroquímicas y la morfología de las NPs de TiO_2 , en particular con la cantidad de caras $\{101\}$ presentes. La presencia de NPs de Mo_xC aumentó la fotoproducción de H_2 , resultando un co-catalizador efectivo para estos sistemas. Los electrones fotogenerados migrarían a las caras $\{101\}$ donde serían transferidos a las nanopartículas de Mo_xC y al protón para generar H_2 , aumentando el tiempo de vida del par e^-/hueco . Paralelamente, la migración del hueco a las caras $\{101\}$ produciría la oxidación del etanol vía la formación inicial del radical $\bullet\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ [4].

Agradecimientos

Los autores agradecen el soporte económico del proyecto PID2020-116031RB-I00, MCIN/AEI/10.13039/501100011033/FEDER. Y.W. agradece la beca predoctoral CSC 201608460014.

Referencias

- [1] L. Mino, F. Pellegrino, S. Rades, J. Radnik, V.D. Hodoroaba, G. Spoto, V. Maurino, G. Martra, ACS Appl. Nano Mater. 1 (2018) 5355.
- [2] F. Pellegrino, F. Sordello, L. Mino, C. Minero, V.D. Hodoroaba, G. Martra, V. Maurino, ACS Catal. 9 (2019) 6692.
- [3] A. Pajares, Y. Wang, M.J. Kronenberg, P. Ramírez de la Piscina, N. Homs, Int. J. Hydrog. Energy 45 (2020) 20558.
- [4] Y. Wang, L. Mino, F. Pellegrino, N. Homs, P. Ramírez de la Piscina, Appl. Catal. B. Environmental 318 (2022) 121783.
- [5] X. Liu, A. Pajares, D. Matienzo, P. Ramirez de la Piscina, N. Homs, Catal. Today 356 (2020) 384.

FOTOCATALIZADORES BASADOS EN TiO₂ ESTABLES A ALTAS TEMPERATURAS

A. Zuluaga^{1,2}, J. Midón, A. Bilbao³, J.J. Pérez³, M.A. Caballero³, R. Mallada^{1,2}

¹Dpto. Ingeniería. Química y Tecnologías del Medio Ambiente. Universidad de Zaragoza

²Instituto de Nanociencia y Materiales de Aragón. CSIC-Universidad de Zaragoza

³Sociedad Anónima Minera Catalano Aragonesa (SAMCA)

rmallada@unizar.es

Introducción

La fotocatalisis se presenta como una tecnología prometedora para ser aplicada a las capacidades de autolimpieza de baldosas cerámicas, uno de los materiales más ampliamente utilizados en la construcción en los últimos años. El TiO₂ es capaz de oxidar diversos compuestos orgánicos a través de especies reactivas de oxígeno, y su incorporación a las baldosas cerámicas puede producir superficies autolimpiables. De este modo, la contaminación exterior e interior podría reducirse mediante una utilización "pasiva" de los materiales de construcción, dando lugar a una construcción responsable con el medio ambiente.

Un aspecto crítico a la hora de incluir el TiO₂ en la fabricación de baldosas cerámicas es la etapa de cocción, debido a las elevadas temperaturas que se requieren: entre 1000 y 1200 °C. Éstas conducen a la agregación y sinterización del material fotocatalítico, lo que provoca una disminución de su área superficial específica reduciendo su actividad. Además, la sinterización también está relacionada con la transformación de fases. En el caso del TiO₂ se ha observado que por debajo de un cierto tamaño crítico (14 nm según algunos autores), la fase anatasa (catalíticamente más activa) resulta más estable, mientras que a partir de este tamaño se estabiliza la fase rutilo (con actividad catalítica limitada).

El principal objetivo de este trabajo es el desarrollo de un método de síntesis de un material catalítico que resulte estable después de un proceso de cocción a 1140 °C requerido para su empleo en la fabricación de baldosas cerámicas.

Experimental

En primer lugar, se sintetizaron nanopartículas nucleo@carcasa, SiO₂@TiO₂, con el método sol-gel. Para ello, se prepararon nanopartículas de SiO₂ densa, tipo Stöber, por hidrólisis-condensación de tetraetilortosilicato (TEOS) en medio básico. A continuación, se realizó una preadsorción de isopropóxido de titanio (750 µL), sobre 0,5 g de nanopartículas de SiO₂ dispersas en 100 mL de etanol-isopropanol (3:1 (v/v)), con agitación a temperatura ambiente durante 21 h. El siguiente paso consistió en la hidrólisis y condensación del alcóxido de Ti sobre la superficie de la SiO₂, añadiendo, gota a gota, 9 mL de agua-isopropanol (1:3 (v/v)) y agitando durante 2 h. Las partículas se lavaron por centrifugación, se resuspendieron en agua y se llevaron a un tratamiento hidrotermal a 110 °C durante 24 h.

En segundo lugar, se ha evaluado la resistencia a la temperatura de cocción de los catalizadores, tomando como elemento de referencia un catalizador comercial. Las muestras se sometieron a un ciclo de tratamiento térmico consistente en una primera rampa hasta 680 °C a razón de 50 °C/min y una segunda hasta 1140 °C a razón de 20 °C/min. Una vez alcanzada la temperatura, se dejaron enfriar libremente hasta temperatura ambiente. Los catalizadores se caracterizaron mediante difracción de rayos X, espectroscopia XPS, microscopias electrónicas y evaluación de propiedades texturales. La evaluación de la actividad fotocatalítica de las nanopartículas SiO₂@TiO₂ se realizó mediante una adaptación de la norma ISO 10678, para la degradación de azul de metileno.

Resultados

La Figura 1 a) y b) muestra las imágenes de TEM para la muestra SiO₂@TiO₂ antes y después del tratamiento térmico. El TiO₂ de la carcasa inicialmente sintetizado, está formado por nanopartículas de anatasa muy pequeñas (4.3 nm según el análisis XRD), con una elevada superficie específica, 118 m²/g (Tabla 1). Después del tratamiento térmico las partículas se agregan formando partículas de anatasa de en torno a 15 nm ancladas a la superficie, disminuyendo la superficie específica a 23 m²/g. Para verificar la interacción SiO₂-TiO₂, se ha propuesto la formación del enlace Si-O-Ti. En el espectro XPS del O 1s (Figura 1c) los picos dominantes a 530,2 eV y 533,1 eV podrían asignarse a los átomos de O en TiO₂ (Ti-O-Ti) y SiO₂ (Si-O-Si), respectivamente. El componente adicional a 531,6 eV podría asignarse al átomo de O en el enlace interfacial Si-O-Ti. En el caso del SiO₂@TiO₂, las especies interfaciales Si-O-Ti pueden formarse durante el injerto de alcóxidos de titanio en la superficie del SiO₂ en la etapa de preadsorción, así como a partir de la difusión de iones Si⁴⁺ en la red de anatasa durante la etapa hidrotérmica.

Los resultados del test de actividad catalítica para los materiales recocidos a 1140°C (Figura 2) muestran como el material SiO₂@TiO₂ es capaz de degradar totalmente el azul de metileno en una hora, frente a una conversión del 40 % para el material comercial.

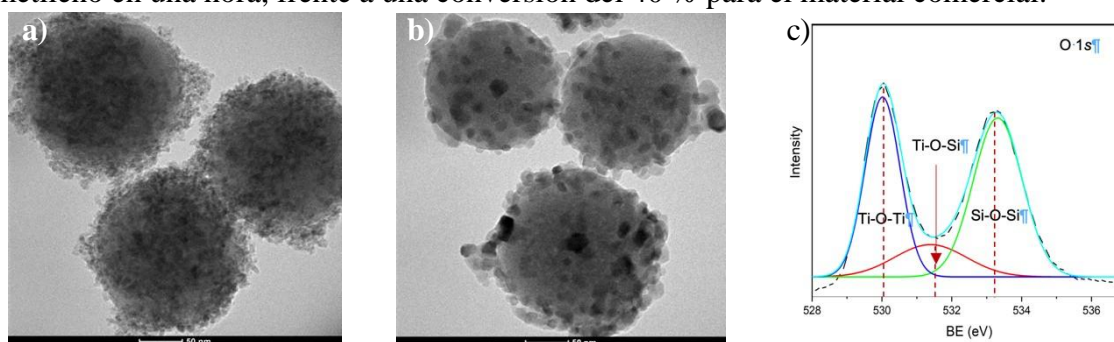


Figura 1. a) TEM de SiO₂@TiO₂, después de síntesis. b) TEM de SiO₂@TiO₂, después de recocido a 1140°C c) Espectro XPS del O 1s ajustado a tres picos.

Tabla 1. Propiedades de los catalizadores estudiados, antes y después de tratamiento térmico.

Muestra	Tto Termico (°C)	Fases TiO ₂	Tamaño cristalita (nm)	A _{BET} (m ² ·g ⁻¹)
SiO ₂ @TiO ₂	Síntesis	Anat	4.3 ± 0.3	118
SiO ₂ @TiO ₂	680 °C	Anat	5.1 ± 0.3	-
SiO ₂ @TiO ₂	1140 °C	Anat	14.2 ± 0.6	23
Comercial		Anat(87%) Rutilo(13%)	24.1 ± 4.1	56
Comercial	1140 °C	Rutilo	182.1 ± 9	2.8

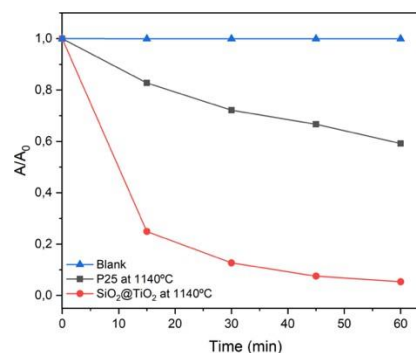


Figura 2. Ensayos de actividad catalítica

Conclusiones

Las partículas SiO₂@TiO₂ sintetizadas mostraron una elevada estabilidad térmica hasta 1140 °C, lo que se refleja en su capacidad para resistir el cambio de fase anatasa a rutilo y limitar el crecimiento de los cristalitas. Además, la formación del enlace interfacial Ti-O-Si, confirmado por XPS, entre las partículas de TiO₂ anatasa y sílice del soporte suprime el engrosamiento y la difusión superficial de los nanocristales de anatasa durante la calcinación.

Agradecimientos

Los autores agradecen la ayuda a la financiación del doctorado Industrial de J. Midón en el proyecto DIN2020-011551 del Ministerio de Ciencia e Innovación y a la beca de posgrado de Ana Zuluaga otorgada por la Fundación Carolina en la convocatoria 2021-2022.

PROCESO CATALÍTICO FOTOASISTIDO PARA LA ELIMINACIÓN DE NITRATO EN AGUAS DE CONSUMO

V.A. Hahn, A.L. Garcia-Costa, J.A. Casas

Departamento de Ingeniería Química, Universidad Autónoma de Madrid, Crta. Colmenar Viejo km. 15, 28049 Madrid
jose.casas@uam.es

La presencia de nitratos en acuíferos destinados a captación para consumo ha aumentado significativamente en los últimos años, causando graves problemas de abastecimiento de agua, especialmente en zonas rurales. La mala gestión de residuos ganaderos, junto con la utilización de grandes cantidades de abonos y fertilizante, son las principales causas de este problema que requiere una solución rápida y efectiva para poder el abastecimiento de agua de calidad en estas regiones. Hasta el momento, las tecnologías más ampliamente empleadas para la eliminación de nitratos en el agua son el intercambio iónico y la ósmosis inversa. Ambos procesos generan una corriente residual con una concentración elevada de nitratos, que debe ser gestionada de forma adecuada. En este escenario, la fotorreducción de nitratos se convierte en una alternativa interesante, ya que transforma el NO_3^- en $\text{N}_{2(g)}$. Trabajos anteriores del grupo de investigación [1] han demostrado la eficacia de la ilmenita (FeTiO_3) como fotocatalizador en este proceso, que emplea ácido oxálico como agente reductor o capturador de huecos, siguiendo la estequiometría mostrada en la Ecuación 1. No obstante, este proceso presenta ciertas limitaciones, pues es necesario trabajar en condiciones anóxicas para evitar reacciones secundarias que resultan en una disminución de la eficiencia y velocidad del proceso. En este trabajo se presenta el empleo de Fe^{3+} como catalizador en un proceso homogéneo fotoasistido para la reducción de nitratos en fase acuosa.



Los experimentos se han llevado a cabo en un reactor de vidrio de 700 mL de volumen útil, empleando una lámpara de Hg de inmersión (TQ150- Heraeus) con una camisa de cuarzo refrigerada. A lo largo de la reacción se analizó la evolución de nitrato, nitrito y amonio con un cromatógrafo iónico (Metrohm), el nitrógeno total en disolución (TN – Shimadzu) y el agente reductor mediante análisis del carbono (TOC-Shimadzu).

En primer lugar, se comparó el proceso homogéneo, empleando 5 mg/L de Fe^{3+} , con el proceso heterogéneo empleando tanto ilmenita como TiO_2 (P25) como fotocatalizadores, en una concentración de 450 mg/L, sin desgasificar al medio de reacción. Los resultados para evolución de NO_3^- se muestran en la Figura 1, donde se puede observar que el proceso homogéneo logra una reducción 4 veces más rápida que los procesos heterogéneos, alcanzando una eliminación de nitrato > 95% en 60 min.

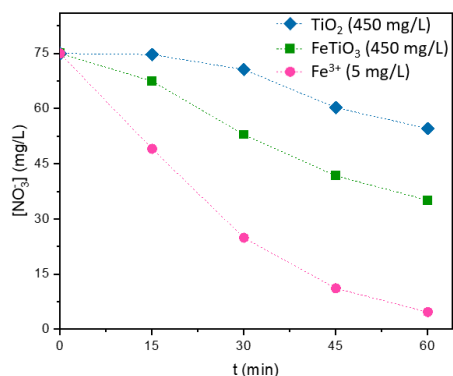


Figura 1. Reducción fotoasistida de nitratos.

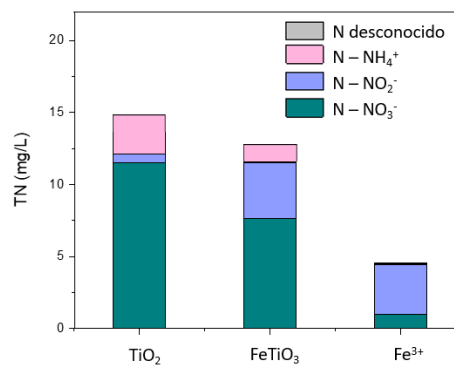


Figura 2. Balance de N (t: 60 min)

Por otro lado, el balance de N en fase acuosa al final de la reacción, mostrado en la Figura 2, revela la presencia de amonio en los procesos heterogéneos, siendo mínima la formación de este compuesto en el proceso homogéneo.

Tras demostrar la mejora significativa de la reducción de nitratos en el proceso homogéneo, se procedió a hacer un estudio sobre la influencia de las distintas variables en el proceso que incluye el tipo de luz (LED – 365 nm, lámpara de Xe y lámpara de Hg de media presión), la especiación del hierro ($\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$), la concentración y el tipo de agente reductor (ácidos oxálico, acético, fórmico, succínico, propanoico, malónico y cítrico) y el pH₀. Las condiciones óptimas de operación, atendiendo a la máxima eliminación de nitratos y mínima formación de nitrito y amonio se obtuvieron trabajando con lámpara de Hg, $[\text{Fe}^{3+}]$: 5 mg/L, [Ac. Oxálico]: 270 mg/L y pH₀: 3. En estas condiciones se probó el proceso con agua real proveniente de la localidad de Lastras de Cuéllar (Segovia), contaminadas por nitratos. La caracterización completa del agua se recoge en la Tabla 1. Se puede apreciar que este agua contiene una elevada concentración de nitrato, así como de Ca^{2+} . Este compuesto afecta de forma negativa al proceso de eliminación de nitrato, ya que actúa como secuestrador del agente reductor formando oxalato de calcio[2], como se puede ver en la Figura 3. Esto se puede solucionar con la adición de HCl (36%) al medio de reacción (0,5 mL/L), logrando en aguas reales una reducción de nitrato > 95%, lo que demuestra la eficacia del proceso.

Tabla 1. Caracterización matriz real

pH	6,69
TOC (mg/L)	5,48
IC (mg/L)	41,66
NO_3^- (mg/L)	75,12
Cl^- (mg/L)	27,09
SO_4^{2-} (mg/L)	11,02
Ca^{2+} (mg/L)	42,87

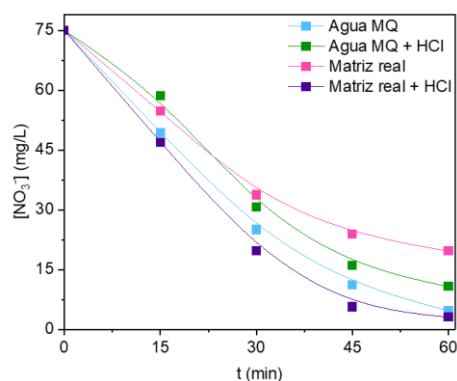


Figura 3. Influencia de la matriz acuosa en fotorreducción de nitratos.

A modo de conclusión, se puede afirmar que la reducción fotoasistida de nitratos empleando Fe^{3+} como catalizador es un proceso eficiente y prometedor para el tratamiento de aguas destinadas a consumo.

Agradecimientos

Los autores agradecen la financiación recibida del Ministerio de Ciencia e Innovación (MICINN) a través del proyecto PDC2021-120871-I00 y de la Comunidad de Madrid con el proyecto S2018/EMT-4341. Alicia L. García-Costa agradece la ayuda María Zambrano financiada por el Ministerio de Universidades.

Bibliografía

- [1] J.A. Zazo, P. García-Munoz, G. Pliego, J.E. Silveira, P. Jaffe, J.A. Casas, Selective reduction of nitrate to N₂ using ilmenite as a low cost photocatalyst, Appl. Catal. B-Environ. 273 (2020) 6.
- [2] J.E. Silveira, A.L. García-Costa, J. Carbajo, A.R. Ribeiro, G. Pliego, W.S. Paz, J.A. Zazo, J.A. Casas, Nitrate removal in saline water by photo-reduction using natural FeTiO₃ as catalyst, Chemical Engineering Journal Advances 12 (2022) 100387.

OXIDACIÓN EFICIENTE DE AGUA MEDIANTE COMPLEJOS HETEROGENEOS DE IRIDIO ASISTIDA POR NITRATO AMÓNICO DE CERIO

R. Rojas-Luna, J. Amaro-Gahete, C. Jiménez-Sanchidrián, J.R. Ruiz, D. Esquivel, F.J. Romero-Salguero

*Departamento de Química Orgánica, Instituto Químico para la Energía y el Medioambiente (IQUEMA), Facultad de Ciencias, Universidad de Córdoba, Campus de Rabanales, Edificio Marie Curie, 14071 Córdoba, España.
q32rolur@uco.es*

La naturaleza usa el agua como fuente de electrones para la posterior reducción tanto de protones a hidrógeno como de dióxido de carbono a carbohidratos tales como azúcares por medio de la luz solar. Para ello, el Fotosistema II, está formado por un clúster de Manganese, Mn_4CaO_5 , encargado de oxidar, mediante un proceso multielectrónico acoplado a una transferencia múltiple de protones, el agua según la siguiente reacción: $2H_2O \rightarrow O_2 + 4e^- + 4H^+$. La producción de una molécula de oxígeno necesita de cuatro electrones y cuatro protones llevando asociado un potencial mínimo de 1.23V a temperatura y presión estándar. Como consecuencia de los procesos múltiples de transferencia electrónica y el elevado potencial redox, la oxidación del agua es considerada el cuello de botella de todo el proceso de fotosíntesis. Aunque dicho clúster de Mn se muestra muy activo para la producción de oxígeno, no resulta estable en procesos de fotosíntesis artificial en los que se generan vectores energéticos como el hidrógeno. Por tanto, el estudio y desarrollo de sistemas catalíticos de elevada eficiencia para la reacción de oxidación de agua es altamente deseable en el ámbito de la fotosíntesis artificial.

En este trabajo se detalla la heterogeneización de un complejo de iridio del tipo $[IrCp^*Cl(bpy)]Cl$ (Cp^* = pentametilciclopentadienilo; bpy =2,2'-bipyridina) sobre un soporte silícico SBA-15 el cual presenta unidades orgánicas del tipo dipiridilpiridazina, que se caracterizan por su gran capacidad de coordinación hacia distintos metales de transición (Figura 1).

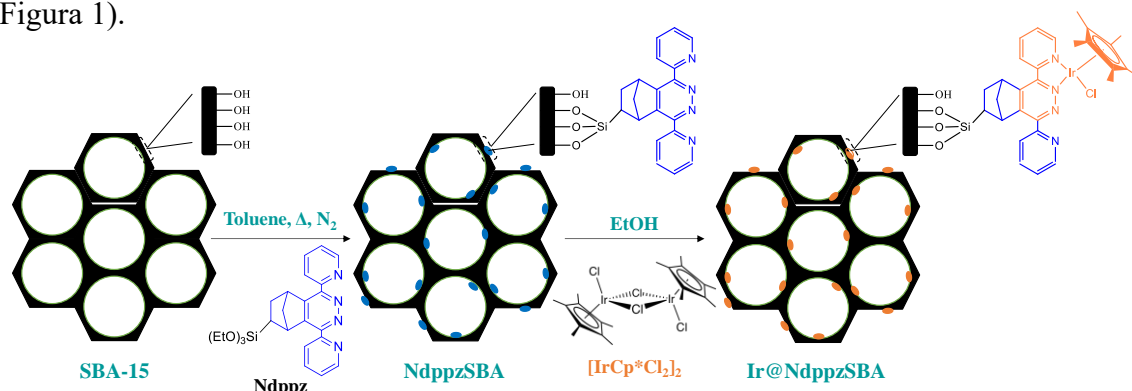


Figura 1. Procedimiento de síntesis de Ir@NdppzSBA

La eficacia del catalizador heterogéneo, Ir@NdppzSBA, se evaluó en la oxidación de agua utilizando nitrato amónico de cerio (IV), CAN, que actúa como un agente oxidante con un elevado potencial redox (1.61 V) aportando un único electrón de forma que se imitan los procesos múltiples de transferencia electrónica que ocurren en la fotosíntesis natural, según la reacción:



La producción de oxígeno se lleva a cabo dispersando el catalizador en 10 mL de una disolución 100mM de CAN en HNO₃ (0.1M; pH=1) a temperatura ambiente, monitorizándose la producción de oxígeno mediante un sensor de gases.

La caracterización por difracción de Rayos-X e isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno confirmó la obtención de sólidos mesoporosos, entre 8,1 y 7,5 nm, con estructuras hexagonales altamente ordenadas. La incorporación tanto de las unidades orgánicas, Ndppz, como de los centros metálicos de iridio se confirmaron mediante espectroscopía Raman, RMN de ¹³C, UV-Vis y XPS. Con respecto a la actividad catalítica en la oxidación del agua, el material Ir@NdppzSBA se mostró altamente activo con una velocidad inicial de 4,1 $\mu\text{mol O}_2 \text{ min}^{-1}$, produciendo 27,5 $\mu\text{mol O}_2$ tras 4h de reacción, lo que corresponde con turnover number (TON) con respecto al iridio de 628 (Figura 2a). Estos valores de TON se muestran superiores a los 119 turnovers alcanzados por el complejo en fase homogénea en las mismas condiciones de reacción, presentando este último, una mayor producción neta (209 $\mu\text{mol O}_2$) y una mayor velocidad inicial en la producción de oxígeno (7,4 $\mu\text{mol O}_2 \text{ min}^{-1}$). Por otra parte, el material Ir@NdppzSBA se muestra activo al menos durante tres ciclos catalíticos mostrando una ligera pérdida en la producción de oxígeno tras cada ciclo. El análisis a largos tiempos de reacción produjo 64.2 $\mu\text{mol O}_2$ (1468 turnovers) hasta que tras 12 h se alcanzó el plateau de la reacción (Figura 2b).

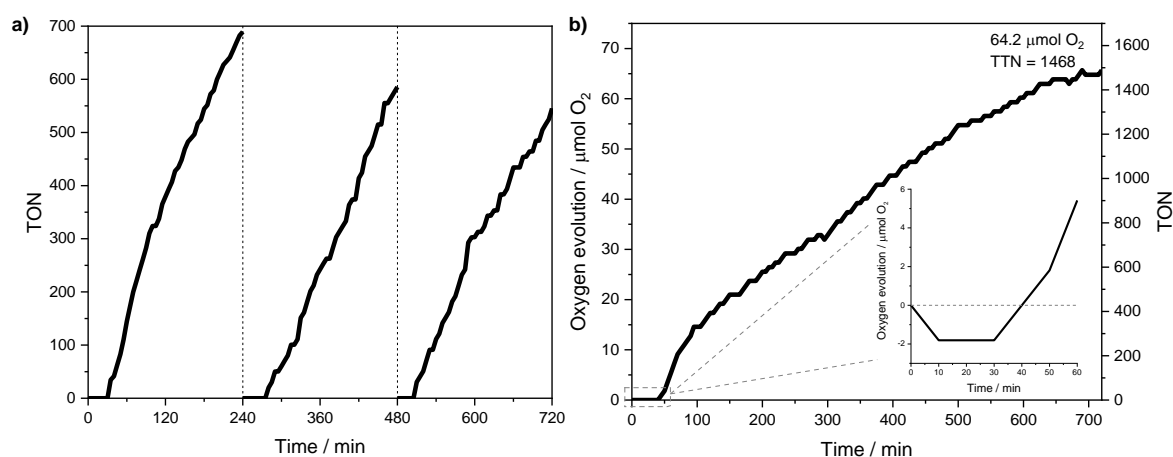


Figure 2. Perfiles cinéticos de producción de oxígeno durante tres ciclos de reacción (a) y a tiempos largos de reacción (b).

Los resultados obtenidos muestran la formación de un nuevo catalizador heterogéneo para la oxidación de agua mediante la inmovilización de centros metálicos de Ir en los sitios de coordinación del material NdppzSBA. El catalizador es estable y eficiente durante al menos tres ciclos de reacción y a tiempos largos de hasta 12 horas. La comparación con el catalizador análogo en fase homogénea muestra menor producción neta y ratios iniciales de oxígeno, pero mayor conversión de oxígeno por centro activo para el catalizador heterogéneo.

Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo financiero del Gobierno de Andalucía (Project ProyExcel_00492 and FQM-346 group), los Fondos Feder, y al Ministerio de Ciencia e Innovación del Gobierno de España por las becas FPU (FPU17/03981) y FPI (PRE2019-089122) concedidas y por el proyecto de investigación RTI2018-101611-B-I00. Asimismo, también se agradece al staff técnico del Instituto Químico para la Energía y el Medioambiente (IQUEMA).

ÓXIDOS DE METALES MIXTOS TETRAMETÁLICOS PARA LA CONVERSIÓN DEL ALCOHOL FURFURÍLICO EN PENTANODIOLES

A. Barredo, I. Gandarias, N. Viar, J.M. Requies

*Departamento de Ingeniería Química y del Medio Ambiente. Escuela de Ingeniería de Bilbao, Universidad del País Vasco (UPV/EHU), Plaza Ingeniero Torres Quevedo, 1, E-48013, Bilbao, España
asier.barredo@ehu.eus*

El 1,2-pentanodiol (1,2-PDO) y el 1,5 pentanodiol (1,5-PDO) son productos intermedios importantes en la síntesis orgánica, con multitud de aplicaciones como la producción de poliésteres, y productos farmacéuticos entre otros. Aunque actualmente son obtenidos mayoritariamente como derivados del petróleo, pueden ser producidos a partir de biomasa, siendo esta una fuente sostenible de carbón [1]. La principal vía alternativa se basa en la producción de alcohol furfurílico (FAL) a partir de la biomasa lignocelulósica y la posterior apertura del anillo furánico del FAL para la obtención de los pentanodíoles (PDOs). Mientras que los metales nobles soportados, a pesar de su eficiencia para la transformación de FAL a PDOs, suponen un alto costo y poca viabilidad, los catalizadores basados en metales no nobles estudiados hasta la fecha son poco activos y selectivos hacia los PDOs [2]. Por lo tanto, este trabajo se centra en el diseño de sistemas catalíticos avanzados, como son los óxidos de metales mixtos (MMO) no nobles derivados de las hidrotalcitas, para la obtención de PDOs a partir de la transformación directa del FAL.

Se han preparado distintos MMOs tetrametálicos ($\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{Mg}_z\text{Al}_1$) derivados de la calcinación y reducción de hidrotalcitas preparadas por el método de co-precipitación. Se ha estudiado el efecto de los metales bivalentes, variando el contenido en Cu y la relación Co:Mg; manteniendo la relación molar metal bivalente a trivalente en 4 a 1. El estudio se ha llevado a cabo mediante ensayos de actividad en reactores discontinuos y mediante caracterización por XRD, adsorción-desorción de N_2 , H_2 -TPR, CO_2 -TPD, NH_3 -TPD, y titulación con N_2O .

En primer lugar, se ha estudiado la ruta de reacción, utilizando como reactivos los diferentes productos intermedios (Figura 1). Para la producción de 1-butanol (1-BOH), no se detecta ningún intermedio de reacción como el furano o el tetrahydrofurano, por lo que se deduce que ocurre una decarbonilación directa. Además, a diferencia de otros estudios, no se observa la apertura del anillo del alcohol tetrahydrofurfurílico (THFA) a PDOs, ni la conversión de PDOs a pentanoles (POHs). Por último, se detecta la producción de 1,4-pentanodiol (1,4-PDO) a partir de 2-metilfurano (2-MF).

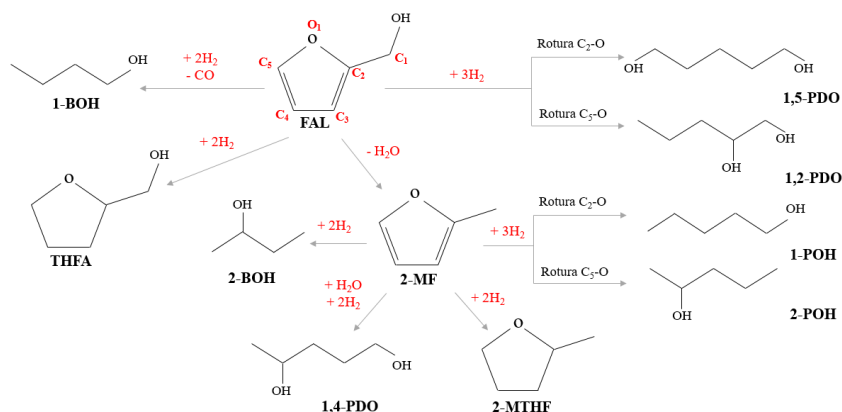


Figura 1. Ruta de reacción del FAL.

En lo que respecta al estudio de la relación Co:Mg en los catalizadores $\text{Cu}_{0.2}\text{Co}_y\text{Mg}_z\text{Al}_1$, se observa como la actividad del catalizador aumenta con el contenido en Co (Figura 2a). Esto se asocia a un mayor número de centros CoO_x en los que se adsorbe el FAL. En la Figura 2b se muestra este mismo efecto para la evolución de la conversión con el tiempo de reacción. Para el catalizador sin contenido en Co, se observa una mayor selectividad a 1,2-PDO. Esto es debido a que en los centros básicos se da la adsorción preferente del enlace $\text{C}_4=\text{C}_5$, rompiendo el enlace C_5-O_1 mediante el H_2 disociado para dar 1,2-PDO. La mayor selectividad a 1,5-PDO se obtiene con el ratio Co:Mg 3:1, debido a que en ausencia de Mg disminuyen los centros básicos y se fomenta la ruta del 2-MF, y por lo tanto la selectividad a otros productos.

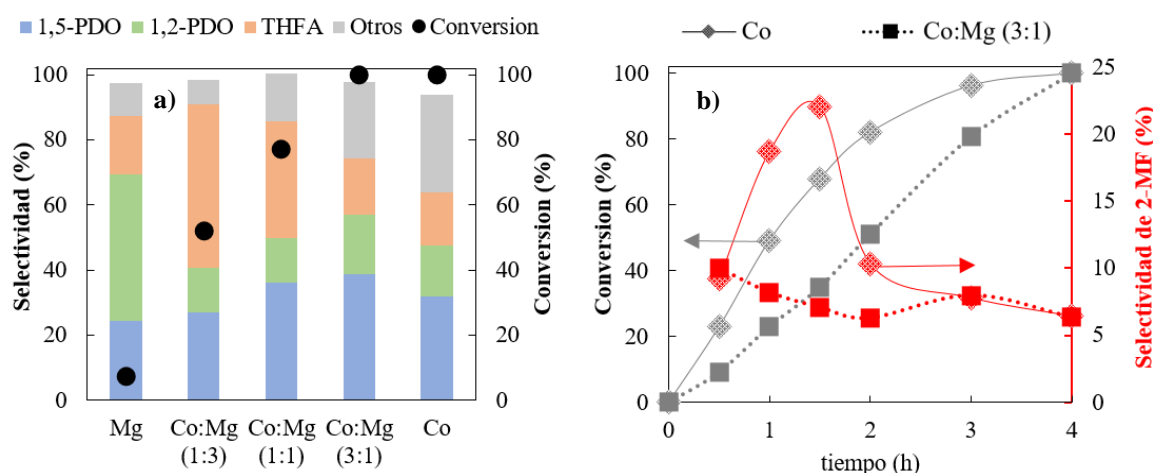


Figura 2. Efecto de la relación Co:Mg en el catalizador $\text{Cu}_{0.2}\text{Co}_y\text{Mg}_z\text{Al}_1$ sobre a) la conversión de FAL y selectividad de las diferentes fracciones de productos y b) sobre la conversión de FAL y selectividad de 2-MF con el tiempo. Condiciones de operación: $T=160\text{ }^\circ\text{C}$ y $P=55\text{ bar}$ (alimentación continua de H_2). Otros= 2-MF, 1-BOH, 2-BOH, 1,4-PDO, 2-MTHF, 1-POH y 2-POH.

También se ha estudiado el efecto del contenido de Cu, variando su composición en el catalizador $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{Mg}_z\text{Al}_1$ siendo $y:z = 3:1$. Se determina que en ausencia de Cu metálico el MMO no es catalíticamente activo. Esto es debido a que el Cu^0 activa el H_2 , transfiriéndose el hidrogeno atómico disociado a los sitios CoO_x , los cuales favorecen la adsorción del enlace $\text{C}_2=\text{C}_3$ del reactivo FAL y la posterior rotura del enlace $\text{C}_2=\text{O}_1$ a través del H activo transferido. Además, se observa como el Cu facilita la reducción a menores temperaturas del Co a la fase CoO_x (H_2 -TPR). Con el aumento del contenido de Cu, aumenta la actividad catalítica, debido a la mayor disponibilidad de H activo, sin embargo, aumenta la selectividad del subproducto 2-MF y se reduce la de los PDOs. Esto es debido a que el Cu metálico actúa como centro activo para la conversión de FAL a 2-MF. Asimismo, a mayor contenido en Cu, disminuye la basicidad total, lo que disminuye la selectividad de los PDOs.

- [1] Z. Yang, J. Zhang, G. Qian, X. Duan, and X. Zhou, "Production of biomass-derived monomers through catalytic conversion of furfural and hydroxymethylfurfural," *Green Chem. Eng.*, 2 (2021) 158–173. doi: 10.1016/j.gce.2020.11.001.
- [2] J. J. Tan, Y. H. Su, K. Gao, J. L. Cui, Y. Z. Wang, and Y. X. Zhao, "Recent advances in the selective hydrogenation of furfural and its derivatives to pentanediol," *J. Fuel Chem. Technol.*, 49 (2021) 780–790. doi: 10.1016/S1872-5813(21)60036-1.

ESTUDIO CINÉTICO DE LA GASIFICACIÓN DE LA FRACCIÓN SÓLIDA DE LA PIRÓLISIS CONVENCIONAL DE BIOMASA LIGNOCELULÓSICA CON VAPOR DE AGUA

N. Rivas-Márquez, R. Ruiz-Rosas, J.M. Rosas, J. Rodríguez-Mirasol, T. Cordero

*Universidad de Málaga, Andalucía Tech, Departamento de Ingeniería Química, Escuela de Ingenierías Industriales, Campus de Teatinos s/n, 29010 Málaga, España
nerearivasmarquez@uma.es*

El hidrógeno desempeña un papel clave en la transición energética hacia un modelo más sostenible basado en las energías renovables, ya que tiene la capacidad de solventar dos grandes problemas: i) reducir la dependencia de los combustibles fósiles y, ii) reducir las emisiones de gases de efecto invernadero [1]. Actualmente, el 83% del consumo mundial de energía primaria proviene de los combustibles fósiles, pero debido a su carencia, elevados costes y problemas procedentes de su uso, como la contaminación ambiental y el calentamiento global, resulta de vital importancia encontrar una alternativa más renovable y limpia [2]. En este sentido, una opción prometedora para la sustitución de estos combustibles puede ser la gasificación de biomasa con vapor de agua, debido a su alta disponibilidad y bajo coste, donde el gas producido puede ser utilizado directamente como combustible o materia prima para producir productos químicos de alto valor añadido [3]. El objetivo de este trabajo se centra en el desarrollo de un modelo cinético para la gasificación con vapor de agua del residuo sólido procedente de la pirólisis convencional de diferentes tipos de biomasa lignocelulósica, optimizando la producción de hidrógeno.

Se evaluaron cuatro tipos de biomasa (cáscara de almendra (CA), hueso de aceituna (HA), cáñamo (C) y cáscara de almendra sin cenizas (CAL)) como materia prima para la gasificación con vapor de agua. La CAL se obtuvo a partir del lavado de CA con una disolución acuosa al 3% de HCl 37% hasta eliminar la máxima cantidad posible de materia inorgánica (< 0.2 %m de cenizas en base seca en comparación con la CA que contiene 3.8 %m). Los carbones correspondientes se obtuvieron mediante pirólisis convencional en un reactor de lecho fijo a una temperatura de 800 °C durante 1 h, con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min. Posteriormente, estos carbones se gasificaron con vapor de agua al 30 %v en un reactor de lecho fijo de corriente descendente, empleando 150 mL/min de N₂ como gas de arrastre y un rango de temperatura comprendido entre 800 y 900 °C, hasta conversión completa. La evolución de CO, CO₂, CH₄ y H₂ se analizó en continuo.

Con los resultados obtenidos se propuso un modelo cinético que tiene en cuenta la distribución de productos gaseosos y la pérdida de peso durante la reacción de gasificación. Para ello, se utilizaron tres modelos gas-sólido representativos: i) el modelo volumétrico (VM), ii) el modelo de grano (GM) y, iii) el modelo de poro aleatorio (RPM). También, se llevaron a cabo estudios adicionales para reforzar el estudio cinético. Estos incluyeron un estudio del efecto autocatalítico que suelen mostrar los metales alcalinos (Na, K) y alcalinotérreos (Ca, Mg) presentes en la materia inorgánica de la biomasa, así como la inhibición de la gasificación producida por Si y P, y el efecto de la concentración de vapor. Los datos experimentales se ajustaron a los distintos modelos mediante un método de optimización no lineal, determinando los parámetros cinéticos y los coeficientes de correlación correspondientes.

El modelo más adecuado y preciso para predecir la reactividad de los carbones durante la gasificación con vapor de agua fue el RPM (Tabla 1). Los valores del parámetro estructural (ϕ) señalan que se desarrolla porosidad durante la gasificación; este efecto se muestra particularmente pronunciado para el char obtenido del residuo de cañamo. A partir de las constantes de velocidad de reacción de este modelo a las diferentes temperaturas, se obtuvieron los parámetros cinéticos como el factor preexponencial (k_0) y la energía de activación (E_a). Los valores de E_a se extienden en un amplio rango, entre 45 kJ/mol (muestra C), 61 kJ/mol (muestra CA), 153 kJ/mol (muestra HA) y 181 kJ/mol (muestra CAL), aunque los parámetros obtenidos se encuentran dentro del rango de los valores recogidos en la bibliografía (53-259 kJ/mol) [4]. El valor k_0 también experimenta una amplia dispersión entre muestras (0,43, 2961, 0.12 y 53362 s⁻¹, respectivamente). Se observa para el cañamo una menor energía de activación, posiblemente debido al alto contenido en materia inorgánica (5.6 %m), compuestas principalmente por Na y K, las cuales presentan un efecto catalítico sobre el proceso de gasificación [5]. Esta premisa también se ve reflejada en la muestra CAL, a la que se le eliminó la materia inorgánica y, en ausencia de éstas, la energía de activación aumenta considerablemente (181 kJ/mol), en comparación con la muestra sin lavar CA (61 kJ/mol).

Tabla 1. Constantes de velocidad (k) y coeficiente de correlación (R^2) de diferentes modelos para cada biomasa

Muestra	T (°C)	k_{VM} (s ⁻¹)	R^2	k_{GM} (s ⁻¹)	R^2	k_{RPM} (s ⁻¹)	ϕ	R^2
CA	850	0.0007	0.9346	0.0006	0.9579	0.0006	6.34	0.9991
	875	0.0009	0.9301	0.0007	0.9535	0.0007	6.70	0.9996
	900	0.0003	0.9158	0.0003	0.9175	0.0008	7.09	0.9985
HA	850	0.0002	0.9956	0.0002	0.9996	0.0002	5.26	0.9765
	875	0.0003	0.9814	0.0003	0.9917	0.0003	5.39	0.9916
	900	0.0005	0.9782	0.0004	0.9897	0.0004	5.96	0.9930
C	850	0.0012	0.8779	0.0010	0.9080	0.0008	12.55	0.9940
	875	0.0020	0.9332	0.0017	0.9548	0.0011	13.46	0.9998
	900	1.6136	0.9763	0.0020	0.9253	0.0018	7.93	0.9963
CAL	850	0.0003	0.9174	0.0003	0.9409	0.0002	8.54	0.9948
	875	0.0006	0.9742	0.0005	0.9888	0.0004	10.46	0.9880
	900	0.0007	0.9656	0.0006	0.9823	0.0004	11.05	0.9938

Referencias

- [1] R. Morya, T. Raj, et al. *Bioresource Technology* 2022, 366, 128159
- [2] C.K.R. Pocha, W.Y. Chia, et al. *Fuel* 2023, 340, 127472
- [3] A. Fernandez, L.Rodríguez, et al. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 2020, 8 (4), 103829
- [4] M.P. González, R. García, et al. *Energy* 2018, 155, 426-437
- [5] J. Feroso, M.V. Gil, et al. *Chemical Engineering Journal* 2010, 161, 276-284

Agradecimientos

Los autores agradecen al MCINN y NextGenerationEU/PRTR por la concesión de los proyectos RTI2018-097555-B-I00 y TED2021-131324B-C21.

PHOTOREFORMING OF BIOMASSIC SUBSTRATES OVER METAL TITANIA PHOTOCATALYSTS

M.Bouchabou, A. Brocani-Pasino, S. Belda-Marco, M.C. Román-Martínez, M.A. Lillo-Ródenas

*MCMA Group, Department of Inorganic Chemistry and University Materials Institute of Alicante (IUMA),
Alicante, Spain
meryem.bouchabou@gmail.com*

Considering the high energy demand and the large volume of biomass residues (**BR**), upgrading these abundant residues into fuels at mild conditions is undoubtedly an interesting process. In this regard, the present work focuses on investigating the potential of **BR** as substrates for the generation of hydrogen by photoreforming.

The present study is focused on a local agricultural waste biomass (almond shell, **AS**) and on α -cellulose (**C**, Sigma-Aldrich) that is used as a reference model of biomass. These solid substrates were milled in a planetary ball mill (PM 200 Retsch, ball mill, 3:1 agate balls/solid weight ratio, 500 rpm, 7 h) and they were named **MAS** and **MC** (from *Milled AS* and *Milled C*). A liquid substrate derived from **AS**, named **HMAS-L**, which is generated in the preparation of activated carbon from **MAS** by hydrothermal treatment in phosphoric acid (25 wt.%) at 200 °C for 6 h was also used as substrate for photoreforming. **MAS** and **MC** were characterized by elemental analysis (LECO, Micro TruSpec), proximate analysis (NETZSCH, TGA/STA 449 F5 Jupiter), and XRD (Bruker, D8-Advance), see Table 1 and Figure 1, and **HMAS-L** was analysed to determine the total organic carbon content (TOC-V CSN Shimadzu analyzer).

MTiO₂ photocatalysts (M: Cu or Ni, 1 wt. %) were synthesized by impregnation of commercial P25 titania (Degussa) with aqueous solutions of Ni(NO₃)₂·6H₂O and Cu(NO₃)₂·3H₂O (both Panreac). The photocatalysts, named **1NiP25** and **1CuP25**, were characterized using XRD, ICP-OES, TEM, and XPS, and used without reduction. Photocatalytic tests were conducted in a cylindrical glass reactor (Heraeus UV-RS-2) with a UV lamp (TQ 150-undoped, 47 W, 200-600 nm, λ_{\max} =365 nm) in these reaction conditions: a certain amount of substrate (**MAS** or **MC** solids, or **HMAS-L** liquid), indicated in Table 2, distilled water for a total volume of 500 mL, stirring in flowing helium (30 mL/min) and 5 h illumination time. The generated gas was continuously analysed by mass spectrometry (Omnistar GSD301 01, Pfeiffer Vacuum) and quantified using calibrated cylinders. Photodegradation of the three substrates in absence of photocatalyst and water splitting tests with **1NiP25** and **1CuP25** were carried out for comparison purposes.

Table 1 and Figure 1 show some characterization data of the two solid substrates. Table 1 shows that **MAS** substrate is richer in carbon than **MC** and, particularly, it contains a larger amount of fixed carbon. The XRD analysis shows that both substrates have low crystallinity. The total organic carbon (TOC) analysis of the liquid substrate **HMAS-L** confirms that it contains a large amount of dissolved organic matter (20850 mg/L).

Table 1. Elemental and proximate analysis of MAS and MC.

Sample	Elemental analysis (%)				Proximate analysis (%)			
	C	H	N	O	Moisture	Volatile matter	Fixed carbon	Ash
MAS	55.4	6.0	0.5	38.1	1.4	76.5	21.8	0.3
MC	43.4	6.3	0.0	50.3	2.9	86.5	10.6	0.0

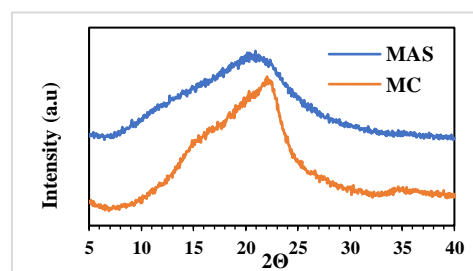


Figure 1. XRD patterns of MAS and MC.

Regarding photocatalysts characterization, ICP-OES has allowed to confirm that the nominal and real metallic contents are very similar, 1 wt.% in both catalysts. TEM shows a good dispersion of Cu or Ni particles over TiO₂ and mean particle sizes lower than 3 nm for both. XRD patterns only exhibit the characteristic peaks of TiO₂ (P25), and the oxidation state of the supported metal species defined by XPS demonstrates that copper mainly exists as Cu (I/0) in **1CuP25**, and nickel as Ni (II) in **1NiP25**, with 68% and 62% content, respectively.

Table 2 compiles the results of the photochemical tests. Water splitting tests yield very low amounts of H₂, and no significant differences exist between **1CuP25** and **1NiP25**. Photodegradation tests show that the amounts of H₂ and CO₂ produced are strongly linked with the substrate analysed. **MAS** photodegradation leads to a small amount of H₂, but a significant amount of CO₂. In the photodegradation of **MC**, the generation of H₂ is 5 times larger than in **MAS**, and the amount of CO₂ is slightly lower, whereas for **HMAS-L** the generation of H₂ and CO₂ is the highest. The higher fixed carbon content of **MAS** compared to **MC** and its higher structural complexity seem to be the factors behind the limited hydrogen generation by photodegradation in **MAS**. Note that, apart from cellulose, **MAS** contains other components (some of them of recalcitrant character). Regarding photocatalytic tests, no appreciable photoreforming takes place using **MAS** over both photocatalysts, **1CuP25** and **1NiP25**. **1NiP25** photocatalyst shows also almost no activity for the photoreforming of **MC** and **HMAS-L**. In contrast, **1CuP25** photocatalyst leads to good values of hydrogen evolution with both substrates, and the highest value is obtained with **HMAS-L**. The presence of dissolved and more easily degradable organic molecules in this liquid makes it a more reactive substrate than **MAS/MC** (solid ones) and, hence, beneficial for hydrogen production. Thus, these results highlight the interest in using liquid residues derived from biomass for photocatalytic hydrogen generation, mainly via photoreforming. Paying attention to the H₂/CO₂ ratio, the combination of **1CuP25** and **MC** renders the best results. Also, the present study proves that a photodegradation test (in absence of a photocatalyst) is an indirect evaluation of the reactivity and degradability of a given substrate in photoreforming.

Table 2. Photocatalytic tests of biomassic substrates over 1CuP25/1NiP25 photocatalyst (photoreforming), their photodegradation, and water splitting.

Test	Catalyst	Substrate (g or mL)	Main gaseous products (μmol)		
			H ₂	CO ₂	H ₂ /CO ₂
Water splitting	1CuP25	-	9	-	-
	1NiP25	-	7	-	-
Photodegradation	-	MAS (5 g)	9	92	0.10
		MC (1.75 g)	52	75	0.69
		HMAS-L (14.6 mL)	90	213	0.42
Photoreforming	1CuP25	MAS (5 g)	11	123	0.09
		MC (1.75 g)	120	99	1.21
		HMAS-L (14.6 mL)	156	202	0.77
	1NiP25	MAS (5 g)	12	103	0.12
		MC (1.75 g)	51	61	0.84
		HMAS-L (14.6 mL)	100	202	0.50

Note: The MC mass was selected considering that AS contains 35 wt.% cellulose. The amount of the HMAS-L liquid substrate is the result of the hydrothermal treatment over 5 g of MAS.

Acknowledgments

The authors thank funding to the Spanish Ministry of Science and Innovation and Universities, project of reference PID2021-123079OB-I00, Generalitat Valenciana (CIPROM/2021/070 and AGPIDI/2022/03/005), and University of Alicante (VIGROB-136) for financial support. Meryem Bouchabou acknowledges the Algerian government for a predoctoral grant.

PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO RENOVABLE MEDIANTE REFORMADO ELECTROQUÍMICO DE SACÁRIDOS EN ÁNODO PtNi Y PtCo SOPORTADOS EN NANOPLAQUETAS DE GRAFENO

J. Serrano-Jiménez, A. de Lucas-Consuegra, P. Sánchez, J. Cencerrero, A. Romero, A. R. de la Osa

*Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ciencias y Tecnologías Químicas, Universidad de Castilla-La Mancha (UCLM)
Avda. Camilo José Cela 12, E-13071, Ciudad Real, España
Jesus.SerranoJimenez@uclm.es*

A fin de alcanzar el compromiso de cero emisiones netas de gases de efecto invernadero (GEI) establecido para el año 2050, el hidrógeno renovable se plantea como un vector energético prometedor. En la actualidad, el hidrógeno verde se produce principalmente mediante la electrólisis de agua, utilizando para ello energía eléctrica procedente de fuentes renovables. No obstante, los costes asociados a este proceso suponen una clara desventaja, siendo necesario el desarrollo de nuevas tecnologías que permitan abaratar su producción. En este sentido, el reformado electroquímico de moléculas orgánicas derivadas de la biomasa (tales como alcoholes o sacáridos) puede suponer una ventaja en términos de reducción del consumo energético, debido a los menores potenciales requeridos en comparación con la electrólisis de agua. Los sacáridos se encuentran presentes en la biomasa lignocelulósica, siendo la glucosa y la xilosa los más abundantes en la naturaleza. Por ello, el uso de estas moléculas plataforma para la producción de hidrógeno y productos de valor añadido juega un papel importante desde el punto de vista de un modelo de economía circular.

En un proceso típico de reformado electroquímico, la semirreacción de oxidación de la molécula orgánica se lleva a cabo en el ánodo, formándose productos de interés comercial, mientras que en el cátodo se lleva a cabo la formación de hidrógeno molecular. En este contexto, puesto que el rendimiento global del proceso viene limitado principalmente por la semirreacción anódica, el estudio de electrocatalizadores para tal fin es de suma importancia a la hora de maximizar la producción de hidrógeno con el mínimo consumo de energía necesario. En particular, los electrocatalizadores anódicos se basan fundamentalmente en Pt como fase activa dada su gran actividad electroquímica. No obstante, debido al elevado coste y escasez del Pt, y a su poca tolerancia al envenenamiento, la adición de un segundo metal como Ru, Sn, Ni o Co, se ha utilizado para mejorar la actividad electrocatalítica e incrementar la durabilidad del electrocatalizador y reducir la cantidad empleada de Pt. Respecto a los soportes catalíticos, es habitual emplear materiales carbonosos, destacando los “carbon blacks”. No obstante, los basados en grafeno poseen propiedades técnicas interesantes en términos de área específica y conductividad eléctrica, por lo que se presentan como una alternativa prometedora.

Teniendo esto en cuenta, se sintetizaron (mediante el método del poliol modificado) y caracterizaron electrocatalizadores anódicos bimetalicos (PtNi y PtCo) en un soporte comercial de nanoplaquetas de grafeno (GNPs) para llevar a cabo el reformado electroquímico de diferentes monosacáridos. Dicho soporte mostró la presencia de microporos, además de una excelente área superficial específica de $\sim 740 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. De la misma forma, se sintetizó y caracterizó el catalizador monometálico de Pt (Pt/GNPs) a modo de comparación. La carga metálica establecida en todos los electrocatalizadores fue del 40 % en peso, optimizada en un trabajo previo del grupo de investigación [1].

Acorde a la caracterización fisicoquímica (**Figura 1a**), los resultados obtenidos mediante difracción de rayos X mostraron la presencia de reflexiones características del soporte, destacando el plano (002) ($2\theta=26.2^\circ$) asociado a una estructura gráfica altamente cristalina del mismo, y de estructuras cúbicas centradas en las caras (fcc) correspondientes a Pt metálico. Asimismo, se observó un desplazamiento en el plano (111) en los casos de PtNi y PtCo, debido a la formación de aleaciones entre ambos metales, respectivamente. Por otra parte, se pudo estimar un tamaño de partícula inferior a 4 nm en todos los electrocatalizadores, demostrándose así la eficacia del método de síntesis.

En cuanto a la caracterización electroquímica llevada a cabo en semicelda, utilizando NaOH como electrolito, en la Figura 1b, se muestra, a modo de ejemplo, el comportamiento frente a la electro-oxidación de D-xilosa del electrocatalizador monometálico (Pt) y de dos bimetalicos PtNi y PtCo sintetizados con una proporción másica Pt:M de 2:1. Se observa que el catalizador PtNi/GNPs muestra la mejor actividad electroquímica a potenciales más altos, probablemente debido a la formación de óxido metálicos que reducen el envenenamiento por los intermedios de reacción formados. Por ello, posteriormente, se estudiaron varios electrocatalizadores PtNi a fin de optimizar la proporción másica de ambos metales en términos de actividad y durabilidad. El catalizador que mostró la actividad electroquímica y durabilidad óptimas fue seleccionado para operar en un electrolizador con una carga anódica depositada en MEA (Membrane Electrode Assembly) de $1.5 \text{ mg}_{\text{metal}} \cdot \text{cm}^{-2}$, previamente estudiada en nuestro grupo [1].

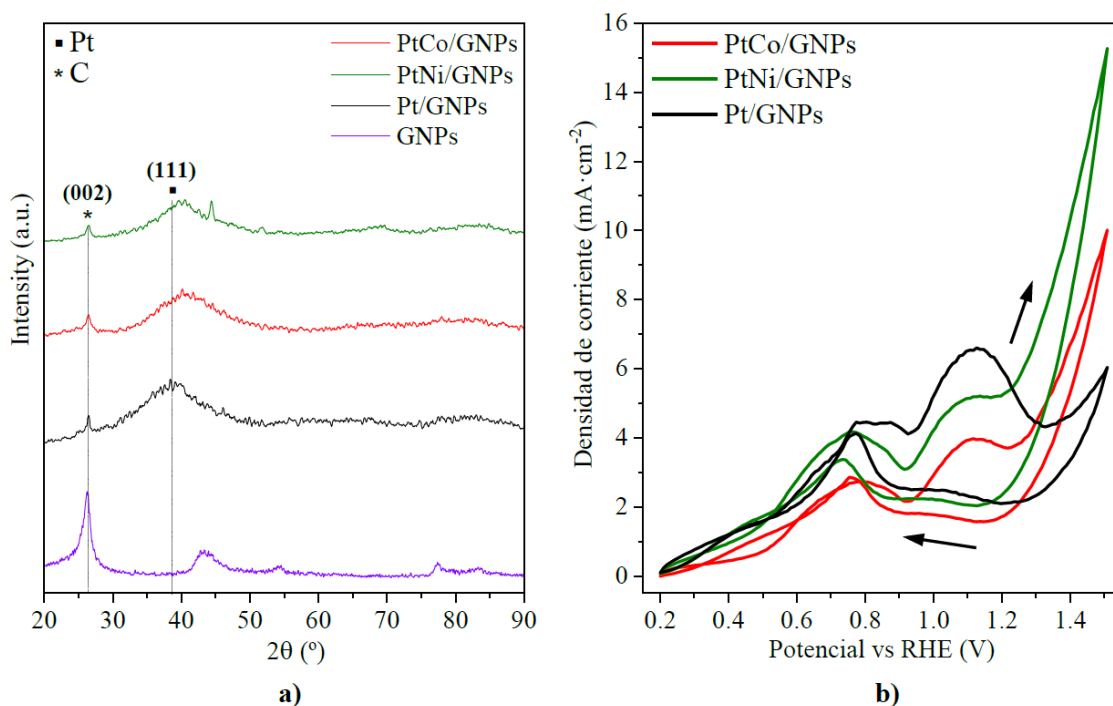


Figura 1. a) Difractogramas de los electrocatalizadores PtCo, PtNi y Pt soportados en GNPs, y b) Voltamogramas cíclicos en 0.1 M D-xilosa + 0.5 M NaOH. Condiciones: Velocidad de barrido: 10 mV s^{-1} , temperatura ambiente.

Agradecimientos

Ministerio de Ciencia e Innovación de España (proyecto PID2019-107499RB-I00/AEI/10.1313039/501100011033).

Referencias

[1] J. Serrano-Jiménez, A.R. de la Osa, A. Rodríguez-Gómez, P. Sánchez, A. Romero, A. de Lucas-Consuegra, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 921 (2022).

MATERIALES COMPUESTOS DE Cu, Fe Y Co EN UNA MATRIZ DE CARBONO DOPADA CON NITRÓGENO PARA LA REDUCCIÓN Y EVOLUCIÓN ELECTROQUÍMICA DE OXÍGENO

J. Cebollada¹, D. Sebastián², M. J. Lázaro², M. V. Martínez-Huerta¹

¹ Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (ICP-CSIC), Calle Marie Curie 2 28049 Madrid (España)

² Instituto de Carboquímica (ICB-CSIC), Calle de Miguel Luesma Castán 4, 50018 Zaragoza (España)
jesus.cebollada@csic.es

A medida que avanza la década se va demandando un uso más competitivo del hidrógeno para una transición inevitable de una economía basada en combustibles fósiles a otra basada en energías limpias y sostenibles. Para ello es necesario encontrar catalizadores activos y de bajo coste para la producción y uso del hidrógeno en tecnologías, como las pilas de combustible regenerativas en una unidad (URFCs), evitando el uso de metales nobles (Pt, Ir, Ru) [1]. En este dispositivo, la reacción de reducción de oxígeno (ORR) y la reacción de evolución de oxígeno (OER) desempeñan roles vitales en el electrodo de oxígeno. En los últimos años se han desarrollado numerosos estudios sustituyendo los metales nobles por materiales basados en metales de transición con carbones dopados con heteroátomos [2].

Continuando la línea de investigación del grupo y en el marco de una tesis doctoral, en este trabajo se realiza un estudio de materiales compuestos basados en combinaciones de Cu, Fe y Co con una matriz de carbono dopada con nitrógeno en catalizadores bifuncionales activos para las reacciones de evolución de oxígeno (OER) y de reducción de oxígeno (ORR) para su uso en pilas de combustible regenerativas en una unidad (URFC).

Estos materiales compuestos han sido preparados a partir de monómeros de dopamina (fuente de carbono y nitrógeno) y las respectivas sales metálicas, que se mantienen en agitación hasta formar la polidopamina coordinada sobre los iones metálicos. Para obtener composites carbonosos electroquímicamente activos, estos se someten a varios procesos de síntesis: carbonización solvotermal, pirolisis, lavado ácido y una segunda pirolisis. De esta forma, se han preparado en total cinco catalizadores (Cu_{0.5}Fe_{0.5}-NC, Co_{0.2}Cu_{0.4}Fe_{0.4}-NC, Co_{0.33}Cu_{0.33}Fe_{0.33}-NC, Co_{0.5}Fe_{0.5}-NC, Co_{0.5}Cu_{0.5}-NC) donde se ha mantenido la relación de dopamina-metal (2:1), y se han variado las relaciones atómicas de tres metales de transición (Fe, Co y Cu), como se muestra en la **Tabla 1**. La nomenclatura empleada refleja la relación atómica nominal de los metales en cada catalizador (Co_xCu_yFe_{1-x-y}-NC) para mantener la relación (2:1). En los catalizadores donde no se encuentra presente uno de los metales se ha omitido al nombrarlos.

Tabla 1. Relación atómica nominal de los metales. Área BET. Grado de bifuncionalidad.

Catalizador	Relacion dopamina metal (2:1)			Área BET	E _{ORR} (-1 mA/cm ²)	E _{OER} (10 mA/cm ²)	ΔE _{bif}
	Fe	Co	Cu	(m ² /g)	(V vs RHE)	(V vs RHE)	(V vs RHE)
Cu _{0.5} Fe _{0.5} -NC	0,5	0	0,5	477	0,87	1,69	0,82
Co _{0.2} Cu _{0.4} Fe _{0.4} -NC	0,4	0,2	0,4	455	0,86	1,66	0,81
Co _{0.33} Cu _{0.33} Fe _{0.33} -NC	0,33	0,33	0,33	432	0,90	1,67	0,83
Co _{0.5} Fe _{0.5} -NC	0,5	0,5	0	398	0,89	1,64	0,81
Co _{0.5} Cu _{0.5} -NC	0	0,5	0,5	453	0,88	-	-

La actividad electrocatalítica en la OER y ORR de estos electrocatalizadores ha sido determinada en una celda electroquímica de tres electrodos en medio básico (NaOH 0,1 M). Así mismo, se han realizado ensayos acelerados de estabilidad para estudiar la eventual degradación de la estructura con el uso. Además, se han utilizado diversas técnicas de caracterización físico-químicas (XRD, TEM, XPS, ICP-OES...) para determinar la naturaleza de su actividad en las reacciones electroquímicas.

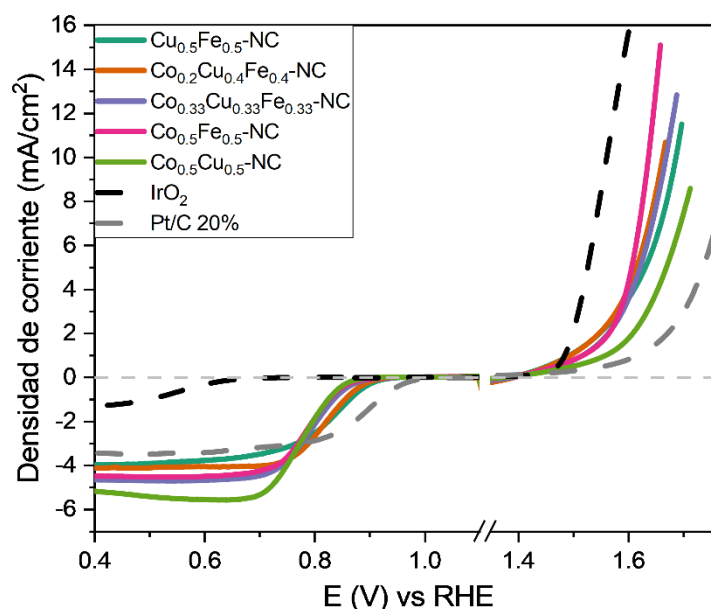


Figura 1. Curvas de polarización para la ORR y OER de $\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{-NC}$, $\text{Co}_{0.2}\text{Cu}_{0.4}\text{Fe}_{0.4}\text{-NC}$, $\text{Co}_{0.33}\text{Cu}_{0.33}\text{Fe}_{0.33}\text{-NC}$, $\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{-NC}$, $\text{Co}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{-NC}$, óxido de iridio y Pt/C 20%. Curvas obtenidas a 1600 rpm en NaOH 0,1M y saturado de O_2 y Ar, respectivamente.

Como se observa en la **Figura 1**, los resultados de actividad de todos los catalizadores son bastante prometedores, observándose ciertas tendencias a lo largo de la serie según la composición del catalizador. En este sentido, cabe destacar que la incorporación de Co en presencia de Fe hace disminuir la actividad del catalizador en la ORR, pero al mismo tiempo mejora la actividad en la OER. Por ello, los mejores resultados en cuanto a bifuncionalidad se consiguen con el catalizador trimetálico y con bajo contenido en cobalto.

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 los proyectos de investigación PID2020-115848RB-C21 y PID2020-115848RB-C22. Además J. Cebollada quiere agradecer la ayuda PRE2018-084842 financiada por MCIN/AEI/10.13039/501100011033.

Referencias

1. Zhao, C.X.; Liu, J.N.; Wang, J.; Ren, D.; Li, B.Q.; Zhang, Q. *Recent. Chem. Soc. Rev.* **2021**, *50*, 7745–7778, doi:10.1039/d1cs00135c.
2. Luque-Centeno, J.M.; Martínez-Huerta, M. V.; Sebastián, D.; Pardo, J.I.; Lázaro, M.J. *Electrochim. Acta* **2020**, *331*, 135396, doi:10.1016/j.electacta.2019.135396.

APLICACIÓN CATALÍTICA DE MATERIALES BASADOS EN UiO-66 EN LA DEGRADACIÓN DE NITROAROMÁTICOS

A.I. Martín Perales^{1,2}, T. Len¹, A. M. Balu¹, I. Malpartida², R. Luque^{3,4}

¹ *Departamento de Química Orgánica, Universidad de Córdoba, Edificio Marie Curie (C-3), Ctra. Nnal IV, km. 396, E-14014, Córdoba, España*

² *Deasyl S.A., Plan-les-Ouates, Suiza*

³ *Peoples Friendship University of Russia (RUDN University), 6 Miklukho Maklaya str. 117189, Moscú, Federación Rusa*

⁴ *Universidad ECOTEC, km. 13.5, Samborondón, Samborondón, EC092302, Ecuador
q42mapea@uco.es // a.martinperales@deasyl.ch*

La reducción de compuestos nitroaromáticos (NAs) es una ruta común y fácil para producir aminoaromáticos (AAs), intermediarios importantes para la síntesis de varios compuestos que contienen nitrógeno, como agroquímicos, productos farmacéuticos, polímeros, tintes, pesticidas y cosméticos.

Varios NAs tóxicos, como 4-nitrofenol (4-NP), son responsables de graves contaminaciones medioambientales. Sin embargo, pueden ser transformados en AAs, los cuales son inofensivos e intermediarios de productos farmacéuticos y colorantes. En el caso del 4-aminofenol (4-AP), es interesante su aplicación en la obtención de anilina y paracetamol.

Estos NAs se reducen a sus homólogos amino mediante el uso de catalizadores, por lo que su diseño y elección pueden mejorar notablemente la eficiencia de la reacción, proporcionando así una mayor sostenibilidad y recuperabilidad catalíticas.

Sin embargo, no solo los catalizadores son responsables de la reacción mencionada, la cual se lleva a cabo en medio acuoso. Es interesante destacar el papel de la hidrólisis NaBH_4 en estas condiciones, ya que una vez es añadido al medio de la reacción, se produce la transmisión de electrones desde el donante, BH_4^- , hacia el sustrato aceptor, 4-NP, después de la adsorción de ambos en la superficie del catalizador.

Entre la amplísima variedad de materiales disponibles en bibliografía para llevar a cabo la mencionada reacción, los *Metal-Organic Frameworks* (MOFs) o *Porous Coordination Polymers* (PCPs) constituyen una gama de materiales formados por iones metálicos o nodos y ligandos orgánicos, 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 facilidad para ser funcionalizados y su gran cristalinidad.

Existen diferentes métodos de síntesis de estos materiales, siendo la más sostenible y la que ha ganado más interés los procesos mecanoquímicos de síntesis, es decir, reacciones químicas asistidas por la absorción de energía mecánica, de acuerdo con la IUPAC. Su interés reside especialmente en que es un excelente método que cumple con los principios de la Química Verde. Sin embargo, también presenta algunas desventajas, entre las que destacan el no poder controlar la temperatura de la reacción o que típicamente estos procesos se llevan a cabo en batch, lo que hace que no sean escalables a nivel industrial.

Con el objetivo de evitar esta serie de desventajas y en base a las necesidades actuales, se ha diseñado un prototipo de mecanorreactor capaz de trabajar en molienda húmeda y flujo semi-continuo, lo cual proporciona ventajas tales como mejor transferencia de calor, masa interfacial, eficacia de mezclado o producción distribuida con sistemas modulares.

Según esta nueva metodología proporcionada por las empresas Deasyl S.A. y WAB Group, es posible llevar a cabo una multitud de procesos integrando los principios de la Química Verde comentados previamente.

Es de esta forma que se ha logrado la síntesis de MOFs UiO-66 y UiO-66-NH₂ empleando tres tipos de reactores: un molino de bolas Retsch PM100, el prototipo mencionado llamado Research Lab, y por el método hidrotermal, con el fin de comprobar si existen diferencias estructurales en los materiales según los métodos de síntesis. Además, para la preparación de estos materiales se usaron dos tipos de precursores basados en clústers de benzoato y metacrilato de Zr, respectivamente. El objetivo es comparar también el efecto del precursor en la estructura del MOF.

Si bien estudios preliminares de FT-IR sugieren que todos los materiales sintetizados poseen las bandas correspondientes al compuesto que se pretende conseguir (MOF), se obtiene una mejor estructura cristalina en aquellos en los que el precursor basado en metacrilato de Zr es empleado. Para ello, se empleó un difractómetro Bruker D8 Advance con detector LynxEye y se grabaron los perfiles de XRD a valores de 2θ entre 4-40°. Sin embargo, se están llevando a cabo aún más estudios de caracterización para entender mejor el material.

En cuanto a la actividad catalítica, estos materiales fueron empleados en la degradación del 4-NP en medio acuoso para obtener su forma reducida, 4-AP. Para ello, las reacciones se llevaron a cabo a temperatura ambiente y en agitación constante, empleando 2 mL de soluciones de 4-NP 0.5 mM y NaBH₄ 1.5 mM. Se lleva a cabo el seguimiento de la reacción en un espectrofotómetro LAMBDA36UV-vis empleando celdas de 1 cm. Los espectros de UV-vis fueron grabados en un rango de longitud de onda 190-500 cm⁻¹ usando el software UV-Express.

Con los materiales que se han obtenido hasta el momento, se han observado mejores resultados empleando UiO-66 sintetizado con precursor de benzoato de Zr y cuya preparación fue llevada a cabo en el prototipo de mecanorreactor. En la figura 1 se puede apreciar una disminución drástica en la concentración de 4-NP al cabo de 10 minutos, en comparación con el derivado aminado preparado de la misma forma, lo que, por ahora, nos sugiere que el mejor material para esta aplicación catalítica es el primero mencionado, aunque aún nos quedan más pruebas para poder decidir cuál es el mejor.

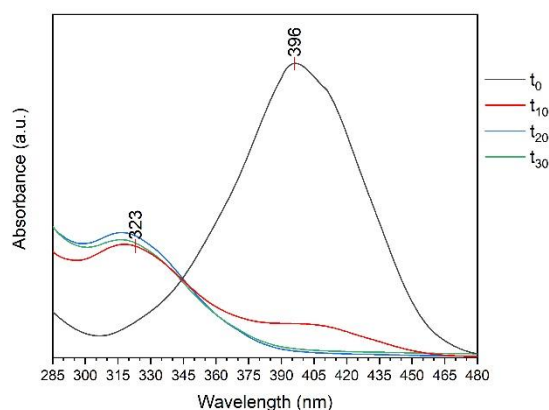


Figura 1. Espectro de UV-vis en la degradación de 4-NP empleando UiO-66 con benzoato y en el prototipo de mecanorreactor en flujo

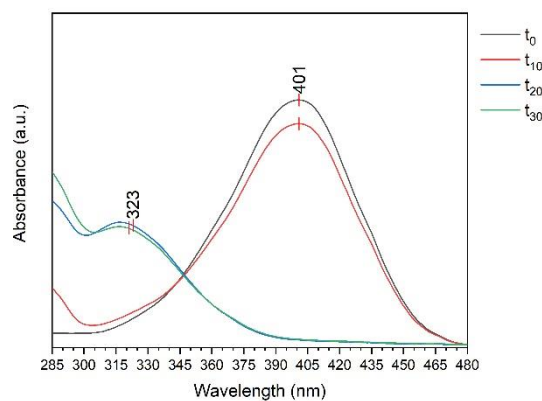


Figura 2. Espectro de UV-vis en la degradación de 4-NP empleando UiO-66-NH₂ con benzoato y en el prototipo de mecanorreactor en flujo

Agradecimientos

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

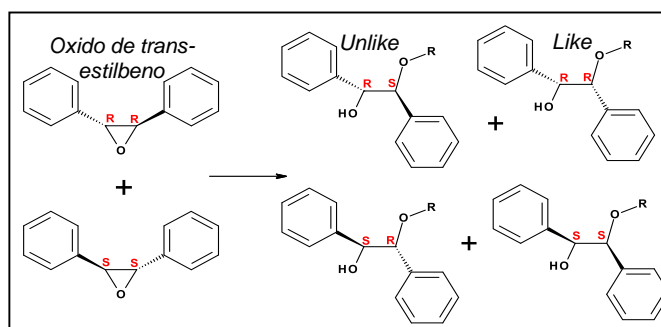
ESTUDIO DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA DE LA ZEOLITA QUIRAL GTM-3: AMPLIANDO EL CONOCIMIENTO DEL NUEVO CATALIZADOR ASIMÉTRICO

**R. de la Serna, C. Márquez-Álvarez, J. Pérez-Pariente, L.
Gómez-Hortiguela**

*Instituto de catálisis y Petroleoquímica (ICP-CSIC), Calle Marie Curie 2, 28049, Madrid, España.
ramon.serna@csic.es*

El descubrimiento del catalizador asimétrico GTM-3 [1], que presenta una estructura zeolítica -ITV enantioméricamente enriquecida, ha abierto un nuevo paradigma en la catálisis enantioselectiva, debido a su estructura quiral y a sus poros extragrandes. Dado que este tipo de catálisis asimétrica es un terreno por explorar, comprender sus fundamentos resulta crucial para investigar las posibles reacciones

quirales que se pueden llevar a cabo. Por este motivo, este trabajo se centra en el estudio de la actividad catalítica de este novedoso material. En nuestro trabajo original, en el que presentamos por primera vez la zeolita quiral GTM-3, se reportó un exceso enantiomérico (ee) de hasta $\pm 30\%$ en los productos de la apertura catalítica del óxido de trans-estilbeno con 1-hexanol (Esquema 1). En investigaciones posteriores descubrimos que, mediante pequeñas alteraciones de las condiciones de reacción, se aprecian cambios notables en los ee de los productos [2]. Estos cambios en las condiciones de reacción, que se expondrán en esta contribución, como la concentración de óxido de trans-estilbeno o la longitud de la cadena



Esquema 1. Apertura catalítica del óxido de trans-estilbeno con R-OH. R= etil, 1-propil, 2-propil, 1-butil, 1-hexil, 1-octil. Las moléculas en las columnas son enantiómeros de cada compuesto.

de carbonos en el alcohol, pueden aumentar el ee hasta un 46% cuando se utiliza GTM-3 como catalizador.

Con el fin de optimizar la interacción anfitrión-huesped asimétrica entre los reactivos y los poros quirales extragrandes de la zeolita, se probaron seis alcoholes con diferentes longitudes de cadena: etanol, 1-propanol, 2-propanol, 1-butanol, 1-hexanol y 1-octanol. Además, se utilizaron tres epóxidos diferentes: óxido de estireno, óxido de trans-estilbeno y óxido de cis-estilbeno. En todas estas reacciones, se usaron zeolitas GTM-3 como catalizadores sintetizados con hidróxido de (1S,2S)- o (1R,2R)-N,N-etil-metil-pseudoefedrina (en adelante denominados catalizadores SS- y RR-GTM-3, respectivamente) como agente director de estructura (ADE). La reacción catalítica se llevó a cabo a 25°C con disoluciones del epóxido en alcohol a una concentración de 1mg/mL y una relación catalizador/epóxido del 20% (p/p).

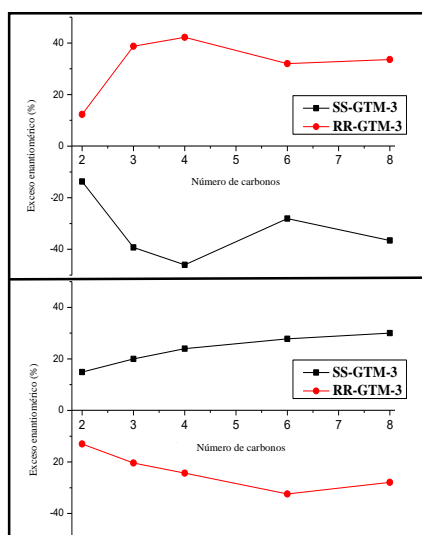


Figura 1. Ee de los productos “unlike” (arriba) y “like” (abajo) de la reacción de apertura del óxido de trans-estilbeno con R-OH usando los catalizadores RR- (rojo) y SS- (negro) GTM-3. R (número de carbonos en el alcohol) = 2, 3, 4, 6 y 8.

De los epóxidos, el óxido de estireno alcanzó altas conversiones en la reacción de apertura del anillo con los seis alcoholes, pero no se encontró ee en ninguna de ellas. El epóxido de mayor tamaño ensayado, el óxido de cis-estilbeno (CSO), no mostró conversión en ninguna de las reacciones con los seis alcoholes diferentes. Para descartar cualquier efecto termodinámico, se probaron las reacciones a 25 y 50 °C, pero no se observó actividad en ningún caso. En el caso de las reacciones con óxido de trans-estilbeno (TSO), se encontraron tanto conversiones como ee elevados en todos los casos (los resultados de los ee al $50 \pm 5\%$ de conversión se muestran en la Figura 1). Como era de esperar, se observan ee's similares en magnitud, pero de signo opuesto para los catalizadores GTM-3 preparados con los dos enantiómeros del TSO. Considerando los productos 'like' (con configuraciones absolutas R,R y S,S) y 'unlike' (con configuraciones R,S y S,R) de la apertura de TSO en presencia de GTM-3 (Esquema 1), se observó un comportamiento diferente a medida que se incrementa la longitud de la cadena nucleofílica del alcohol.

Los productos "like" aumentan progresivamente el ee desde 14,6 (para etanol) hasta 30,0 % (para 1-octanol). Por el contrario, se observa un comportamiento completamente diferente para los productos "unlike", en los que se observa un aumento progresivo de los ee del etanol al 1-butanol, que pasa del 10 % al 46 % simplemente aumentando en 2 átomos de C la longitud del alcohol. Si se sigue aumentando esta longitud hasta el 1-hexanol o el 1-octanol, el ee decae del 46% a alrededor del 33%. Este efecto sugiere que puede existir una correlación quiral entre los reactivos (o el estado de transición) y los poros quirales de la zeolita, apreciándose una mejor enantioselectividad para el sistema TSO/1-butanol. Estos resultados indican que es necesaria un adecuado ajuste geométrico anfitrión-huésped para que se manifieste el efecto de la quiralidad del catalizador GTM-3. Además, el diferente comportamiento observado para los productos "like" y "unlike" sugiere un mecanismo de reacción asimétrica diferente para ambos.

Por otra parte, la concentración del epóxido en el alcohol afecta al ee resultante de los productos. Por este motivo, se ensayó un rango de concentraciones entre 1 y 20 mg/mL en la apertura de TSO con los seis alcoholes diferentes usando como catalizador la zeolita GTM-3. Curiosamente, en todos los casos el ee aumenta a medida que disminuye la concentración de epóxido, alcanzando su máximo a 1 mg/mL. Este aumento es casi exponencial en los productos "unlike" del 1-butanol (Figura 2) y el 1-propanol que, además, mostraron los ee más elevados. En cambio, el resto de alcoholes mostraron una tendencia lineal con un ligero aumento del ee al disminuir la concentración de epóxido.

Agradecimientos

Los autores agradecen al Ministerio de Ciencia e Innovación por la financiación del proyecto (PID2019-107968RB-I00). R. de la Serna agradece al Ministerio de Ciencia e Innovación por la beca predoctoral (PID2019-107968RB-I00)

Referencias

- [1] R. de la Serna, D. Nieto, R. Sainz, B. Bernardo-Maestro, Á. Mayoral, C. Márquez-Álvarez, J. Pérez-Pariente, L. Gómez-Hortigüela, *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, 144, 8249-8256.
- [2] R. de la Serna, I. Arnaiz, C. Márquez-Álvarez, J. Pérez-Pariente, L. Gómez-Hortigüela, *Chem. Commun.*, **2022**, 58, 13083-13086.

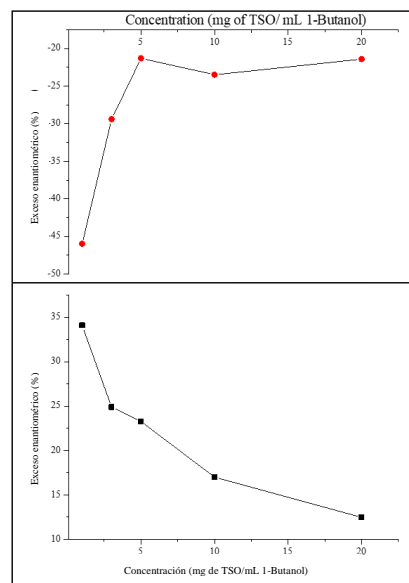


Figura 2. Efecto de la concentración del óxido de trans-estilbeno en 1-butanol en los ee de los productos 'unlike' (arriba) y 'like' (abajo) usando SS-GTM-3 como catalizador.

EVOLUCIÓN DE LOS SISTEMAS CATALÍTICOS ÓPTIMOS EN LA ODH DE ETANO: EL PAPEL DE LA ADSORCIÓN EN LAS PROPIEDADES CATALÍTICAS

A. De Arriba¹, B. Solsona², A. Dejoz², P. Concepción¹, N. Homs³, P. Ramírez de la Piscina³, J. M. López Nieto¹

¹*Instituto de Tecnología Química, UPV-CSIC, 46022 Valencia (España)*

²*Departament d'Enginyeria Química, Universitat de València, 46100 Valencia (España)*

³*Departament de Química Inorgànica i Orgànica, Universitat de Barcelona, 08028 Barcelona (España)*
jmlopez@itq.upv.es

La deshidrogenación oxidativa (ODH) de etano es una alternativa a la pirolisis con vapor (Steam Cracking) para la obtención de etileno, dado que es un proceso más favorecido energéticamente y medioambientalmente [1]. De entre las características más atractivas de la ODH, frente a la pirolisis, destaca el hecho de ser un proceso exotérmico, en el que no se forma coque y en el que el catalizador se regenera *in-situ* durante reacción [1]. La reacción de ODH de etano se ha estudiado en los últimos 30 años, y caben destacar tres sistemas catalíticos: (i) óxidos de vanadio soportados (catalizadores muy activos con selectividades moderadas a etileno), (ii) óxidos de níquel promovidos con Nb⁵⁺ o Sn⁴⁺ (catalizadores muy selectivos a conversiones de etano moderadas) y (iii) óxidos mixtos del tipo Mo-V-Te-Nb-O, que presentan la estructura del bronce ortorrómbico conocida como fase M1, que muestran los resultados catalíticos más prometedores.

En esta comunicación se presenta, de forma comparativa, la influencia de la presencia de centros Lewis en la entalpía de adsorción de etano/eteno, así como la reactividad de etileno en presencia de oxígeno molecular por medio de experimentos de espectroscopia IR *in situ* a fin de conocer las características físico-químicas de estos tres sistemas catalíticos que determinan sus propiedades catalíticas.

Los catalizadores empleados en este estudio, se han preparado de acuerdo con métodos propuestos anteriormente: i) el catalizador VO_x/γ-Al₂O₃ (**V/Al**), se preparó por impregnación húmeda de la disolución acuosa del precursor metálico (5% w/w), y calcinación a 600°C/2h [2]; ii) el catalizador de óxido de níquel promovido con Sn⁴⁺ (**SnNiO**) se preparó por evaporación de una disolución acuosa de los precursores [3] y calcinación a 500°C/2h; iii) el óxido mixto de MoVTeNbO, con estructura M1 (**MVTN**), se sintetizó hidrotermalmente a 175°C/48 horas, activado a 600°C dos horas bajo corriente de N₂ [4]. Los catalizadores se han caracterizado mediante DRX, TPR-H₂, Raman, XPS, microcalorimetría de etano/eteno, además de experimentos *in-situ* de IR de adsorción de CO, NH₃, C₂H₄ y C₂H₄+O₂. Por último, los ensayos catalíticos se realizaron en un reactor de lecho fijo, en el rango de temperaturas de 325-425°C, usando una alimentación con una mezcla C₂H₆/O₂/He de relación molar 5/5/90, empleando distintas cantidades de catalizador (0.2-1.0 g) y un flujo total (25-100 mL min⁻¹).

El estudio de microcalorimetría de etano/eteno (**Tabla 1**) muestra que la entalpía de adsorción de etano y de etileno es muy superior en el caso del catalizador **MVTN**, respecto a las observadas en los catalizadores **V/Al** y **SnNiO**, y próxima a la entalpía de condensación de ambos hidrocarburos, concluyendo que para los catalizadores **V/Al** y **SnNiO** no existe una interacción aparente entre el etileno y la superficie de los mismos. Estos resultados fueron confirmados por estudios de IR. Así, de acuerdo con los resultados de la **Figura 1A**, los espectros IR de adsorción de etileno para los tres catalizadores presentan una banda en la región de 1600-1630 cm⁻¹ asociado a la presencia de la vibración ν(C=C) del etileno adsorbido, aunque el desplazamiento de esta banda a menores números de onda en el caso

de la muestra **MVTN** está asociada a una mayor interacción del doble enlace C=C del etileno con los centros Lewis de este catalizador.

Tabla 1. Resultados de calorimetría de etano/eteno para los catalizadores **MVTN**, **V/Al** y **SnNiO**

Catalizador	HC	HC adsorbido ($\mu\text{mol/g}_{\text{cat}}$)	ΔH° (kJ/mol _{HC})
MVTN	Etano	48.6	32
	Eteno	53.3	39
V/Al	Etano	110.7	12
	Eteno	122.9	10
SnNiO	Etano	154.1	13
	Eteno	124.8	10

En cuanto a los resultados catalíticos (**Figura 1B**), se observa que la variación de la selectividad a etileno con la conversión de etano (y, por tanto, el rendimiento a etileno) son diferentes para los distintos catalizadores. Así, el catalizador **MVTN** es el catalizador que presenta mejores propiedades catalíticas, seguido de **SnNiO** y por último **V/Al**. Por otra parte, se mostrarán los resultados catalíticos sobre la velocidad de oxidación de etano y etileno en estos catalizadores que justifica la mayor selectividad a etileno sobre el catalizador **MVTN**.

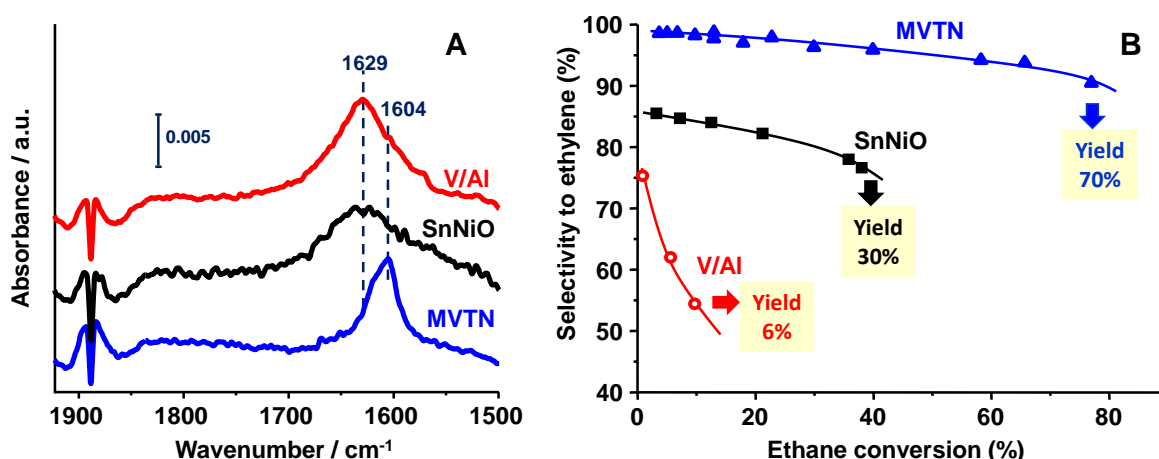


Figura 1. Espectros de IR-C₂H₄ adsorbido (A) y variación de la selectividad a etileno con la conversión a etano a 400°C (B) de los catalizadores **V/Al** (rojo), **SnNiO** (negro) y **MVTN** (azul).

En la presente comunicación se discutirá de manera más extensa la relación de la selectividad a etileno con la mayor o menor habilidad de los centros activos de los diferentes catalizadores para la obtención y para la degradación de etileno, en condiciones de reacción, y cómo estos resultados correlacionan experimentos de infrarrojo *in-situ* de coadsorción de C₂H₄ y O₂, y otras moléculas, así como con los resultados de microcalorimetría de etano/eteno.

Referencias

- [1] A. M. Gaffney, J. W. Sims, V. J. Martin, N. V. Duprez, K. J. Louthan, K. L. Roberts, *Catal. Today* 369 (2021) 203-209.
- [2] T. Blasco, A. Galli, J. M. López Nieto, F. Trifiró, *J. Catal.* 169 (1) (1997) 203-211.
- [3] B. Solsona, P. Concepción, B. Demicol, S. Hernández, J. J. Delgado, J. J. Calvino, J. M. López Nieto, *J. Catal.* 295 (2012) 104-114.
- [4] P. Botella, A. Dejoz, M. C. Abelló, M. I. Vázquez, L. Arrúa, J. M. López Nieto, *Catal. Today* 142 (2009) 272-277.

STUDY OF MODIFIED Mg-Al OXIDE CATALYSTS FOR THE GUERBET CONDENSATION OF ETHANOL TO 1-BUTANOL

**K.V. Valihura^{1,2}, O.V. Larina,² S.O. Soloviev², B. Alonso Fariñas,¹
A.L. Villanueva Perales,² J.F. Vidal Barrero²**

¹ *Departamento de Ingeniería Química y Ambiental, Escuela Técnica Superior de Ingeniería, Universidad de Sevilla, Camino de los Descubrimientos s/n, 41092 Sevilla, Spain*

² *L.V. Pisarzhevskii Institute of Physical Chemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine, 31 Prosp. Nauky, 03028 Kyiv, Ukraine
karina.valigura@ukr.net*

The development of heterogeneous-catalytic processes for the production of industrially important substances, which are traditionally obtained from oil and gas raw materials, through the conversion of bioethanol is becoming more and more relevant. Ethanol (EtOH) is considered as a universal precursor for the synthesis of industrially important oxygenates, in particular 1-butanol (BuOH). Guerbet condensation, which consists in doubling the carbon chain of alcohols, become more and more important among the processes of obtaining valuable organic products from ethanol.

For the implementation of the process of gas-phase transformation of EtOH into BuOH, the promising catalysts are systems based on MgO-Al₂O₃ mixed oxides obtained by thermal decomposition of hydrotalcites (layered double hydroxides). Their attractiveness is due to bifunctional acid-base properties, developed specific surface area and stability at high temperatures.

In the L.V. Pisarzhevskii Institute of Physical Chemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine, there was conducted systematic research of vapor phase condensation of ethanol in laboratory flow reactor aimed to create effective catalysts based on MgO-Al₂O₃ systems for this process.

It was found that Mg-Al oxide catalysts, obtained by decomposition of hydrotalcites, in the processes of conversion of ethanol and 1-butanol in a flow system strongly exceed the performance of individual MgO, Al₂O₃ oxides. Mg-O-Al acid-base pairs formed in the process of calcination of hydrotalcites are necessary for the conversion of initial alcohol into target product. The optimal ratio of acid/base sites on the surface of the catalyst is determined by the Mg/Al ratio. The highest yield of 1-butanol 18% with a selectivity of 65% was achieved in the presence of a catalyst with a ratio of Mg/Al = 2 [1,2].

It was established that increasing the proportion of aluminum above the stoichiometric value in the prepared hydrotalcites makes it possible to increase in the specific surface area and improve the ratio of acid-base sites on the surface of the catalysts, which helps to obtain higher the selectivity and yield of the target product in Guerbet condensation [3].

The decrease in the maturation time of the hydrotalcite precipitate during the preparation of the Mg-Al oxide catalyst gives the precious advantage in their catalytic characteristics. The increase in the volume of mesopores, total surface area of mesopores and external area, as well as the concentration of weak and moderate-weak base sites, increases the activity of catalysts and the selectivity of the formation of 1-butanol [4].

Based on the study of the effect of the method of introducing a modifying additive into the composition of the catalyst, in particular cerium oxide, (co-precipitation, impregnation, wet mixing), it was established that Mg-Al-Ce oxide system obtained by coprecipitation method demonstrate the highest performance due to the increase in the concentration of the base sites on the surface of the catalyst.

In general [5-7], doping of MgO-Al₂O₃ systems with oxides of lanthanum, cerium, and yttrium leads to an increase in the total concentration of acid and base sites on the surface of the catalysts and contributes to an increase in the rate of formation of acetaldehyde at the first step of the process. Yttrium identified as the most effective modifying additive from abovementioned, which provide the enhanced BuOH selectivity up to 74-76%.

It was found that doping of Mg-Al oxide systems with copper by impregnation method leads to an increase in ethanol conversion up to 70-90% in flow mode due to an increase in the number of ethanol dehydrogenation sites, however an increase in the yield of 1-butanol is not observed. It is provoked by the blocking of active Mg-O-Al sites, where the step of aldol condensation takes place. The introduction of copper and other additives for ethanol conversion intensification by coprecipitation method at the step of hydrotalcite synthesis will prevent the blocking of Mg-O-Al sites.

Therefore, all the selected as best modifying additives and methods of preparation were used to create new Ni(Cu)-Mg-Al-Y oxide catalysts to achieve better performance in ethanol conversion. Currently, the study of their catalytic behavior in the process of Guerbet condensation of EtOH to BuOH is being carried out in the experimental facility at Departamento de Ingeniería Química y Ambiental, Escuela Técnica Superior de Ingeniería, Universidad de Sevilla. The obtained results will be reported at the following Congress SECAT 2023.

The authors want to acknowledge the financial support by VII Plan Propio de la Universidad de Sevilla through Plan US-de Ayuda a Ucrania (Convocatorias de ayudas para realizar actividades de investigación y/o apoyo a la Investigación), and V. Acciones estratégicas de investigación y transferencia, V.4. Acciones Especiales” (2023).

1. O.V. Larina, K.V. Valihura, P.I. Kyriienko, N.V. Vlasenko, D.Yu. Balakin, I. Khalakhan, T. Čendak, S.O. Soloviev, S.M. Orlyk / Successive vapour phase Guerbet condensation of ethanol and 1-butanol over Mg-Al oxide catalysts in a flow reactor / *Applied Catalysis A: General*. – 2019. V. 588. – 117265.

2. K.V. Valihura, P.I. Kyriienko, A. K. Melnyk, O.V. Larina, S.O. Soloviev / Influence of acid-base properties of Mg-Al oxide systems on their catalytic characteristics in the process of gas-phase conversion of ethanol to 1-butanol // *Theoretical and Experimental Chemistry*. – 2021. – 57(3). – P. 205–212.

3. K.V. Valihura, O.V. Larina, P.I. Kyriienko, N.V. Vlasenko, S.O. Soloviev / Effect of composition of Mg-Al-oxide systems on their catalytic properties in the production of 2-ethyl-1-hexanol in vapor-phase condensation of 1-butanol in a flow system / *Theoretical and Experimental Chemistry*. – 2019. – 55(5). – P. 309–315.

4. K.V. Valihura, O.V. Larina, P.I. Kyriienko, P.S. Yaremov, I. Khalakhan, V.V. Trachevskiy, S.O. Soloviev, S.M. Orlyk / Fast synthesis of MgO-Al₂O₃ systems: Effect on physicochemical characteristics and catalytic properties in Guerbet condensation of ethanol / *Applied Nanoscience*. – 2023, published online <https://doi.org/10.1007/s13204-023-02801-w>

5. O.V. Larina, K.V. Valihura, T. Čendak / Effect of the cerium modification on acid–base properties of Mg-Al hydrotalcite-derived oxide system and catalytic performance in ethanol conversion / *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*. – 2021, V. 132(1) – P. 359–378.

6. O.V. Larina, K.V. Valihura, P.I. Kyriienko, N.V. Vlasenko, D.Yu. Balakin, I. Khalakhan, K. Veltruská, T. Čendak, S.O. Soloviev, S.M. Orlyk / Catalytic performance of ternary Mg-Al-Ce oxides for ethanol conversion into 1-butanol in a flow reactor / *Journal of Fuel Chemistry and Technology*. – 2021, V. 49(3) – P. 347–358.

7. K.V. Valihura, O.V. Larina, P.I. Kyriienko, D.Y. Balakin, S.O. Soloviev / Influence of Modifying Additives of Lanthanum and Cerium Oxides on Acid–Base Characteristics and Catalytic Properties of MgO-Al₂O₃ Systems in the Process of Gas-Phase Conversion of Ethanol to 1-Butanol / *Theoretical and Experimental Chemistry*. – 2021. – 56(6). – P. 404–411.

EFFECTO PROMOCIONAL DEL COBALTO EN CATALIZADORES DE NÍQUEL DERIVADOS DE ESPINELAS SUBESTEQUIOMÉTRICAS PARA EL REFORMADO SECO DE METANO

A. Choya¹, J. Ibañez¹, B. de Rivas¹, J.I. Gutiérrez-Ortiz¹, R. López-Fonseca¹

¹*Tecnologías Químicas para la Sostenibilidad Ambiental (TQSA), Dpto. Ingeniería Química, Facultad de Ciencia y Tecnología, Universidad del País Vasco UPV/EHU, Leioa.
andoni.choya@ehu.eus*

Introducción

Las formulaciones catalíticas más efectivas para la reacción de reformado seco de metano (DRM) son aquellas basadas en níquel metálico, generalmente soportado sobre un material poroso como la alúmina. Estos catalizadores se suelen obtener mediante reducción a temperaturas moderadas de precursores de NiO soportados. Sin embargo, una metodología alternativa para sintetizar este tipo de catalizadores consiste en introducir el níquel en una estructura cristalina de espinela, como el aluminato de níquel (NiAl₂O₄), lo que permite obtener nanocristales de Ni de tamaño controlado. A pesar de ello, el uso de la espinela estequiométrica de aluminato de níquel (con una relación molar Ni/Al = 0,50) no está exento de inconvenientes, ya que su alta carga de níquel (33% en peso) limita su dispersión y favorece la desactivación del catalizador por deposición de coque.

Resultados previos han evidenciado que el uso de precursores de aluminato de níquel subestequiométricos (Ni/Al < 0,50) conduce a catalizadores con una mayor dispersión de níquel, lo que les confiere mayor actividad y estabilidad. Concretamente, el catalizador derivado de un precursor con una relación molar de Ni/Al = 0,15 (14% en peso de Ni) presentó propiedades óptimas, siendo capaz de alcanzar conversiones de equilibrio a temperaturas moderadas (650-750 °C), aunque el gas de síntesis producido presentó una baja relación molar H₂/CO debido a la alta actividad de este catalizador para la reacción “Water Gas Shift Inversa” (RWGS). Un enfoque para mejorar la selectividad a H₂ puede ser la incorporación de cobalto, ya que este metal inhibe esta reacción indeseable además de la formación de coque. De este modo, en este trabajo se explora la sustitución de una parte del níquel del catalizador anteriormente descrito por cobalto, con el objetivo de incrementar el rendimiento a H₂ y obtener un gas de síntesis con una mayor relación molar H₂/CO.

Desarrollo experimental

Ambos precursores se prepararon mediante co-precipitación de disoluciones de concentración ajustada de nitrato de níquel, aluminio y cobalto, utilizando carbonato sódico (Na₂CO₃) como agente precipitante hasta alcanzar pH = 9. Para el precursor bimetálico se utilizó una relación molar (Ni+Co)/Al = 0,15, con una relación molar Ni/Co = 1, lo que corresponde a una carga metálica de 7% en peso de los dos metales. Los sólidos se calcinaron a 850 °C durante 4 horas para inducir la formación de las fases de espinela que, posteriormente, se sometieron a un proceso de reducción con 5% H₂/N₂ a 850 °C durante 2 horas para obtener los catalizadores metálicos. Tanto los precursores calcinados como los catalizadores reducidos (frescos y usados) se caracterizaron mediante fisiorción de N₂, XRD, H₂-TPR y termogravimetría. La actividad de ambos catalizadores se estudió en un reactor tubular de lecho fijo a temperatura constante de 650 °C durante 12 horas. La mezcla de reacción utilizada fue de 10% CH₄/10% CO₂/80% N₂ con una velocidad espacial de 90.000 h⁻¹.

Resultados y discusión

La superficie específica de los precursores espinélicos, monometálico y bimetálico, fue relativamente similar (105 y $102 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, respectivamente), lo que evidencia que la incorporación de cobalto no supone un cambio significativo en las propiedades texturales. De la misma manera, los perfiles de difracción de ambos precursores solo mostraron señales atribuibles a fases cúbicas de espinela (NiAl_2O_4 o CoAl_2O_4) con un tamaño de cristal medio de 7 nm y sin presencia de picos de difracción de óxidos segregados (NiO o Co_3O_4). La caracterización mediante H_2 -TPR confirmó esta última observación, al presentar un pico de reducción principal a alta temperatura ($650\text{-}900 \text{ }^\circ\text{C}$), asociada a la reducción de especies de aluminato metálico, junto a una muy débil señal de reducción a baja temperatura ($300\text{-}600 \text{ }^\circ\text{C}$). La cuantificación de los consumos de H_2 permitió estimar que más del 90% de los metales incorporados en ambos precursores se encontraban como aluminatos. Sin embargo, se debe destacar que el grado de reducción, calculado a partir del consumo de H_2 teórico, fue del 100% para el precursor de Ni , pero solo del 80% para el bimetálico, lo que evidencia que la incorporación de cobalto disminuye la reducibilidad de los precursores de espinela.

La caracterización por XRD del catalizador monometálico reducido solo detectó señales atribuibles a Ni metálico y $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. En el caso del catalizador bimetálico, las señales atribuibles a cristales metálicos corresponderían tanto a ambos metales (Ni y Co). En esta muestra también se detectaron señales de la espinela no reducida. El tamaño de cristalito metálico de Ni en el catalizador monometálico fue 10 nm . en comparación con 17 nm para la muestra bimetálica, lo que revela que la incorporación de cobalto no genera un efecto positivo en las propiedades estructurales del catalizador de níquel.

Como resultado de esto, la conversión de CH_4 alcanzada por el catalizador bimetálico (84%) fue sensiblemente inferior a la del monometálico (93%), debido seguramente al menor contenido en metal reducido ($\text{Ni}+\text{Co}$) del primero y a su mayor tamaño de cristal. A pesar de ello, la incorporación de cobalto sí produjo un efecto de promoción reseñable sobre la selectividad a H_2 . De este modo, tal

como se aprecia en la Figura 1, la adición de cobalto supuso un aumento del rendimiento a H_2 , pasando de $0,74$ con el catalizador de níquel a $0,82$ con el catalizador bimetálico. Asimismo, la relación molar H_2/CO aumentó considerablemente de $0,85$ a $1,09$ debido probablemente a la menor actividad del cobalto para la reacción RWGS que genera CO y consume H_2 . Por último, la generación de coque durante la reacción también se redujo sensiblemente sobre el catalizador bimetálico ($0,11 \text{ gc g}^{-1}$) con respecto al monometálico ($0,16 \text{ gc g}^{-1}$).

Agradecimientos

Los autores desean agradecer el apoyo financiero prestado por el Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades (PID2019-107105RB-I00 AEI/FEDER, UE y PDC2022-133897-I00), el Gobierno Vasco (IT1509-22) y la Universidad del País Vasco UPV/EHU (DOCREC21/23).

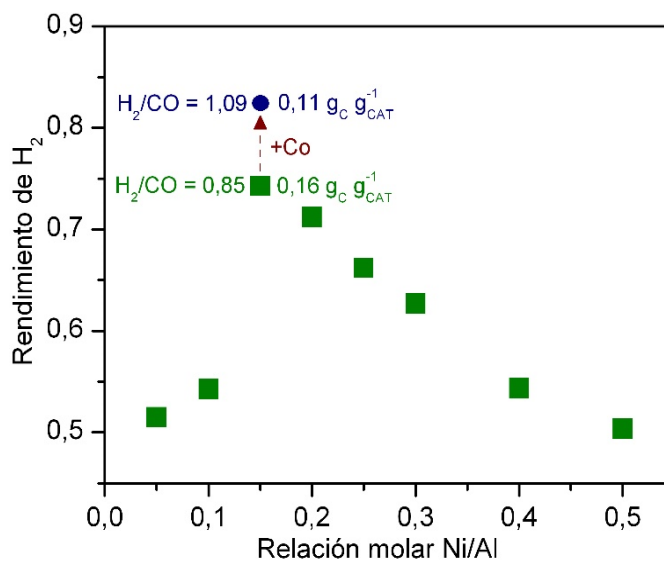


Figura 1. Evolución de los resultados de reacción con la incorporación de cobalto al catalizador de níquel.

INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA DE DESCOMPOSICIÓN DE METANO CON CATALIZADORES DE Fe-Mg-Al

D. Martín¹, F. Cazaña¹, E. Romeo¹, R. Mallada¹, P. Tarifa¹, M.A. Centeno², A. Monzón¹

¹*Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente. Instituto de Nanociencia y Materiales de Aragón (INMA), CSIC-U. de Zaragoza, Zaragoza*

²*Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla (ICMS), CSIC-U. de Sevilla, Sevilla*
dmartin@unizar.es

Introducción

En el contexto actual de demanda de energía, una de las alternativas más estudiadas para la obtención de H₂ libre de CO_x es la descomposición catalítica de metano (DCM). Seleccionando las condiciones de operación idóneas, este proceso también permite obtener nanomateriales carbonosos (NMCs) de alto valor añadido. Estos NMCs, tales como nanotubos (NTCs), nanofibras y materiales grafénicos, presentan unas excelentes propiedades físico-químicas suscitando un gran interés industrial y científico [1].

En este trabajo se presentan los resultados obtenidos en la descomposición catalítica de metano usando un catalizador de Fe-Mg-Al. Con objeto de optimizar este proceso se ha estudiado cómo afectan las principales variables de operación sobre la cinética de crecimiento y sobre la calidad de estos NMCs.

Experimental

El catalizador FeMgAl (33% Fe, ratios atómicos Fe/Mg/Al = 1:1:1) fue sintetizado mediante el método de los citratos, el cual consta de las siguientes etapas: i) preparación de una disolución acuosa que contiene los metales precursores y el ácido cítrico una con relación molar 1:1 (mol citrato / mol metal), ii) secado a 90°C durante 12h y a 120°C durante 12h, iii) calcinación en aire a 700 °C durante 3 h con una velocidad de calentamiento de 3°C/min.

La descomposición catalítica de metano se llevó a cabo a presión atmosférica en una termobalanza (CI Electronics Ltd., modelo MK2) operada como reactor diferencial. El intervalo de temperatura evaluado fue entre 700-800 °C, utilizando una composición de la alimentación CH₄/H₂/N₂=28.6%/14.3%/57,1% y un caudal total de 700 mL/min. Antes de reacción el catalizador fue reducido a 800 °C durante 1h en 700 mL/min (50% H₂, 50% N₂). La composición y propiedades estructurales de los catalizadores fueron caracterizadas mediante análisis termogravimétrico (TGA), difracción de rayos X (XRD), fisisorción de N₂. La calidad de los NMCs obtenidos se caracterizó por espectroscopia Raman y microscopía electrónica de transmisión (TEM).

Resultados y discusión

Los resultados de caracterización mediante isoterma de adsorción de N₂ mostraron que el catalizador fresco presentaba un valor de área BET de 51 m²/g, un volumen de poro igual a 0,075 cm³/g y un diámetro medio de poro de 3,9 nm. Además, mediante espectroscopia Raman y difracción de rayos X se obtuvo que la estructura del catalizador se correspondía con la espinela FeMgAl₂O₄. Finalmente, las imágenes de SEM confirmaron la morfología propia de este tipo de estructuras y el análisis de EDX corroboró que los ratios atómicos Fe/Mg/Al eran igual a los nominales.

En la Figura 1 se muestra la evolución de la productividad a NMCs con el tiempo en función de la temperatura de reacción. Los resultados mostrados indican que, en las condiciones de reacción estudiadas, existe un máximo en la productividad (1,6 gC/g_{cat}) dado para una temperatura ca. 725 °C. Este máximo se produce como consecuencia de la combinación de dos factores. Por un lado, al aumentar la temperatura se favorece una mayor velocidad de difusión de los átomos de carbono a través las nanopartículas del catalizador, lo que aumenta

la velocidad de formación de los NMCs; pero, por otro lado, también se promueve la desactivación del catalizador.

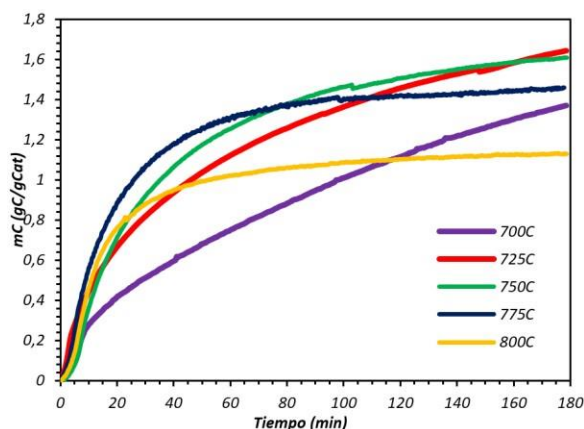


Figura 1. Influencia de la temperatura de reacción en la producción de NMCs. $\text{CH}_4:\text{H}_2 = 2$.

Respecto al tipo de NMCs obtenidos, los resultados TEM mostrados en la Figura 2 indican que el catalizador FeMgAl es selectivo hacia la formación de NTCs. Estos resultados fueron confirmados mediante espectroscopía Raman (no mostrados). Además, analizando los espectros Raman adquiridos para todas las temperaturas estudiadas se observa que la relación I_G/I_D aumenta con temperatura de reacción, lo que indica que los NTCs formados presentan menos defectos estructurales. Finalmente, las imágenes de TEM (ver Figura 2) confirman los resultados obtenidos por Raman,

obteniéndose los NTCs de mejor calidad operando a 800 °C.

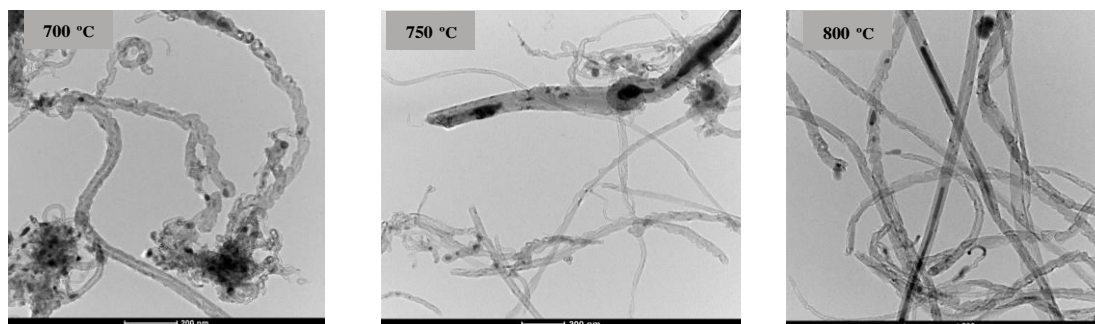


Figura 2. Imágenes TEM del catalizador después de reacción. Influencia de la temperatura. $\text{CH}_4:\text{H}_2 = 2$.

Por otra parte, los resultados de reacción de la figura 1 se han ajustado a un modelo cinético [2.], basado en las principales etapas del mecanismo de reacción: adsorción del metano y carburización del metal (Fe), difusión y precipitación de carbón, y desactivación del catalizador. Los valores de las energías de activación calculadas permiten elucidar la etapa controlante del proceso y explicar el óptimo de productividad obtenido a 725° C.

Conclusiones

En este trabajo se ha demostrado la capacidad del catalizador FeMgAl para la síntesis selectiva de nanotubos de carbono mediante la descomposición catalítica de metano. Los resultados de actividad muestran que, en función de la temperatura, la productividad presenta un valor máximo igual a 1,6 $\text{gC}/\text{g}_{\text{cat}}$ en torno a 725 °C. Finalmente, el modelo cinético permite elucidar el efecto de cada etapa en la actividad del catalizador y por tanto seleccionar las condiciones de operación para optimizar la productividad del mismo

Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo económico a la EU, Horizon Europe RIA Programme, Grant n° 101069690 y al MICINN-FEDER, Proyecto: PID2020-113809RB-C31.

Referencias

- [1] W-W. Liu, S.P. Chai, A.R. Mohamed, U. Hashim, J. Ind. Eng. Chem. 20 (2014) 1171-1185.
- [2] N. Latorre, E. Romeo, F. Cazaña, T. Ubieta, C. Royo, J. I. Villacampa, and A. Monzón, J. Phys. Chem. C 2010, 114, 11, 4773-4782

ENHANCEMENT OF EFFICIENCY OF SOLAR PHOTOREFORMING OF GLYCEROL AT PILOT SCALE USING METAL OXIDES COCATALYSTS WITH TiO₂

A. Ruiz-Aguirre^{1,2}, J.G. Villachica-Llamosas, S. Malato^{1,2}

¹ CIEMAT – Plataforma Solar de Almería, Ctra. De Senés s/n, 04200 Tabernas, Almería, Spain

² Centro Mixto CIESOL, Universidad de Almería, Ctra. Sacramento s/n, Almería, 04120, Spain
alba.ruiz@psa.es

Hydrogen, as energy carrier, is gaining renewed and rapid attention in the world. However, it is still largely produced from fossil fuel. Its production through renewable sources, results essential to support EU's commitment to reach carbon neutrality by 2050 and for the global effort to implement Paris Agreement while working towards zero pollution. One alternative is the use of solar energy to achieve water splitting via photocatalysis. However, this process has a very low efficiency mainly due to the large recombination tendency of hole electron pairs of the photocatalyst. To try to avoid this, an alternative has been changing the reaction of production of hydrogen by photoreforming of organic compounds. They are capable of combining photogenerated valence band holes more quickly and efficiently than water, reducing the recombination tendency of the pair electron-hole. The reduction potential of most of organic species is lower than that of the O₂/H₂O couple. Conduction band electron become more readily available to reduce electron-acceptor species, e.g. protons to produce hydrogen. In the reaction of photo reforming, there is no formation of oxygen, so, the recombination of hydrogen with oxygen to produce water is avoided contributing to a higher production of water respect to water splitting. One example of organic compound is glycerol, a waste in the production of bio fuel. Another adopted measurement is the use a cocatalyst mixed with the photocatalyst, as an electron or proton sink. In this work both approaches have been carried out by photoreforming of glycerol using TiO₂ mixed with metal oxides, specifically CuO and NiO, as well as a mix of both. Research was done in a 25 L solar pilot plant based on compound parabolic collectors (2 m²).

The best efficiency reported to date (1.44 % of STH, 80 mmol H₂) (Figure 1) was achieved with TiO₂ mixed with cocatalyst in a proportion of 10:1 respectively. A soft calcination at different temperatures (200 °C and 400 °C) and times (1 h, 3 h and 6 h), was applied to the catalyst mixture (CuO:TiO₂) to increase its efficiency, achieving at 200°C temperature and 3 h calcination the best results. In natural water, the presence of salts reduced process efficiency requiring a higher concentration of photocatalyst.

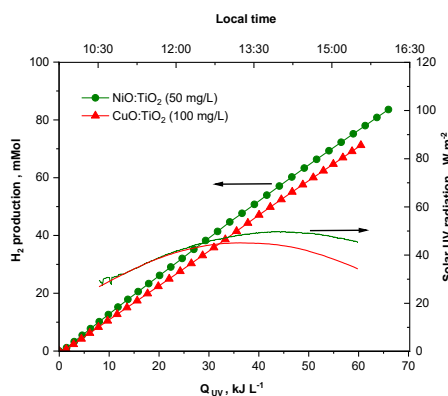


Figure.1. Hydrogen production with different commercial photocatalyst.

Acknowledgements.

The authors wish to thank the Grant PID2021-126400OB-C33 (AquaEnAgri) funded by MCIN/AEI/10.13039/501100011033 and, by “ERDF A way of making Europe”.

UTILIZACIÓN DE MOF TIPO UiO66 COMO SOPORTE DE CATALIZADORES PARA LA OXIDACIÓN PREFERENTE DE CO EN PRESENCIA DE H₂.

E. Guillén-Bas¹, P. Gómez-Bernabéu¹, K. Gómez-Villegas¹, I. Martínez-López¹, A. Davó-Quñonero¹, D. Fairén Jiménez², A. Bueno-López¹, D. Lozano-Castelló¹.
¹*Departamento de Química Inorgánica. Universidad de Alicante, Carretera de San Vicente s/n, Alicante, España*

²*Department of Chemical Engineering & Biotechnology, University of Cambridge, Cambridge CB3 0AS, U.K*
esteban.guillen@ua.es

Introducción

Actualmente, la reacción de oxidación preferente de CO en presencia de H₂ tiene un gran interés para el sector energético. Esta reacción es la última etapa en el proceso de purificación del H₂ empleado para alimentar pilas de combustible, debido a que el CO debe ser totalmente eliminado para evitar el envenenamiento de los electrocatalizadores de Pt. En este caso, se pretende emplear un catalizador adecuado para oxidar de forma selectiva el CO a CO₂ evitando la oxidación de H₂.

Este trabajo tiene como objetivo principal estudiar la utilización del MOF (Metal Organic Framework) denominado UiO66 como soporte de catalizadores para la oxidación preferente de CO en presencia de H₂. Los MOF son un nuevo tipo de sólidos que están recibiendo una notable atención por parte de la comunidad científica debido a sus excepcionales propiedades adsorbentes. Sin embargo, su baja estabilidad térmica limita su utilización en aplicaciones catalíticas, a pesar de que sus características superficiales y químicas son muy prometedoras para este tipo de aplicaciones.

En este trabajo se ha utilizado un MOF de alta estabilidad térmica (hasta 400°C aproximadamente) denominado UiO66 como soporte de fases activas de Cu/CeO₂ para acelerar la oxidación preferente de CO en corriente ricas en H₂. Esta reacción se lleva a cabo a temperaturas inferiores a 150°C, por lo que el empleo del MOF UiO66 resulta viable.

Experimental

Todos los experimentos se realizaron en un reactor de acero inoxidable utilizando un caudal de 100 mL/min de mezcla reactiva con 1% CO, 1% O₂, 30% H₂ y N₂ como gas portador. Se utilizaron 0.5g de catalizador mezclados con 0.5g de SiC. Las pruebas catalíticas se realizaron utilizando temperaturas entre 30 y 150°C, realizando medidas en estado estacionario cada 20°C. Los gases se analizaron tras la reacción mediante un analizador de gases (EMERSON/ROSEMOUNT X-STREAM Enhanced XEGP Continuous Gas Analyzer). La fase activa empleada fue 4%Cu/CeO₂, la cual se impregnó en distintos soportes (γ -Al₂O₃, zeolita beta y MOF UiO66).

Resultados y discusión

En la Figura 1 se muestra la conversión de CO en función de la temperatura obtenida con cada catalizador:

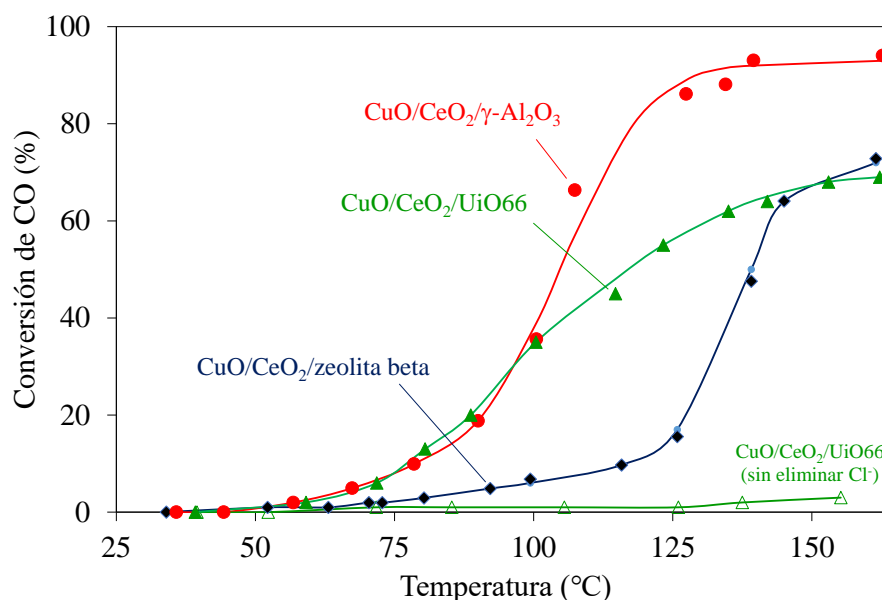


Figura 1. Variación de la conversión del monóxido de carbono a dióxido de carbono en tanto por ciento (X_{CO} (%)) frente a la temperatura (T (°C)) para los distintos catalizadores preparados.

El comportamiento del catalizador CuO/CeO₂/γ-Al₂O₃ es el esperable para la fase activa CuO/CeO₂, con comienzo de la conversión de CO a CO₂ en torno a 50 °C y aumento progresivo hasta conversiones superiores al 90 % a 125 °C. El catalizar que emplea MOF UiO66 como soporte tiene un comportamiento similar hasta 100 °C, y a partir de esa temperatura se obtienen menores conversiones que empleando alúmina como soporte, lo que se atribuye tentativamente a la importante contribución de los fenómenos de difusión a la velocidad de reacción. Sin embargo, al emplear el MOF UiO66 como soporte se obtiene un comportamiento catalítico sustancialmente mejor al obtenido con otro material microporoso, como es la zeolita beta.

Un aspecto que ha resultado crítico para conseguir que el catalizador CuO/CeO₂/UiO66 tenga actividad catalítica ha sido la eliminación exhaustiva de los restos de la sal precursora de zirconio empleada en la síntesis del MOF (Oxicloruro de Zirconio (IV)) debido a que los cloruros residuales tras la síntesis envenenan la fase activa CuO/CeO₂, inhibiendo totalmente su actividad catalítica. La eliminación de los cloruros se ha conseguido mediante reiterados lavados con agua y sometiendo posteriormente al catalizador a una activación prolongada en condiciones de reacción a 150 °C.

Estos resultados muestran que el uso de CuO/CeO₂/UiO66 como catalizador para la reacción de oxidación selectiva del CO es factible y prometedora, contribuyendo al desarrollo de aplicaciones catalíticas de materiales tipo MOFs.

Agradecimientos

A la Generalitat Valencia por los proyectos CIPROM/2021/74 y MFA/2022/036 y al Ministerio de Ciencia e Innovación por los proyectos TED2021-129216B-I00, PDC2022-133839-C22 y PID2019-105960RB-C22 y RYC 2021-034791-I

INTERFAZ WURZITA DE ZnO DOPADA CON Cu-Ga⁺³ COMO FUERZA MOTRIZ PARA MEJORAR LA PRODUCCIÓN DE METANOL EN CATALIZADORES CO-PRECIPITADOS DE Cu/ZnO/Ga₂O₃

J. Soriano¹, J. Cored¹, C. Wittee Lopes^{1,2}, L. Liu^{1,3}, G. Agostin⁴, B. Solsona⁵, R. Sanchez-Tovar⁵, P. Concepción¹

¹ Instituto de Tecnología Química, Universitat Politècnica de València-Consejo Superior de Investigaciones Científicas (UPV-CSIC), Avenida de los Naranjos s/n, 46022 Valencia, España

² Institute of Chemistry, Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS, 91501-970 Porto Alegre, RD, Brazil

³ Department of Chemistry, TsingHua University, Beijing, China

⁴ CELLS – ALBA Synchrotron Radiation Facility, Carrer de la Llum 2-26, 08290 Cerdanyola del Vallès, España

⁵ Department of Chemical Engineering, Universitat de València, Av. Universitat s/n, 46100 Burjassot, España

josorod2@upvnet.upv.es

En la actualidad, uno de los mayores retos científicos debido a su grave impacto y su efecto adverso en nuestro planeta es el control y la disminución de las emisiones de CO₂ a la atmosfera. Para ello, en los últimos años se ha intensificado el interés sobre la captura y la transformación catalítica del CO₂ para el almacenamiento de energía, producción de compuestos químicos y combustibles, junto la integración de energías renovables. En este sentido, el metanol es una de las materias primas más importantes en la industria química obteniéndose actualmente a partir de combustibles fósiles (gas natural y carbón) y con una producción anual alrededor de los 95 millones de toneladas. Por lo tanto, la obtención de metanol utilizando CO₂ como materia prima e H₂ procedente de energías renovables, representa una vía alternativa sostenible y prometedora para el reciclaje del CO₂ y el almacenamiento de H₂.

Actualmente, el catalizador más estudiado para la producción de metanol por hidrogenación de CO₂ es el catalizador Cu/ZnO/Al₂O₃ empleado industrialmente en la síntesis de metanol a partir de gas de síntesis. Sin embargo, partiendo de CO₂ se obtienen rendimientos bajos de metanol debido a limitaciones termodinámicas y a la reacción competitiva de desplazamiento inverso del gas de agua (RWGS), además de problemas de desactivación del catalizador por sinterización de las especies de Cu y ZnO en presencia de agua. Por lo tanto, el desarrollo de catalizadores alternativos, altamente activos, selectivos y estables es un gran reto.

La adición de promotores para mejorar el rendimiento catalítico de catalizadores de tipo Cu/ZnO/Al₂O₃ ha sido ampliamente reportada, y entre ellos el Ga⁺³ es un candidato prometedor. En este trabajo se presenta el efecto promotor del galio sobre las propiedades estructurales, electrónicas y catalíticas de dos catalizadores del tipo Cu/ZnO/Ga₂O₃. En concreto, se compara el efecto promotor del Ga⁺³ dopado en la red wurtzita de ZnO (CZG_{ox}) con el de una fase de galato de zinc ZnGa₂O₄ (CZG_{sp}). La obtención de las diferentes especies de galio es posible controlando las condiciones de síntesis. En este caso, los materiales se sintetizaron por un método de co-precipitación de los precursores metálicos variando el agente precipitante, en concreto NaOH para el catalizador CZG_{ox} y NH₄HCO₃ para el catalizador CZG_{sp}.

Estudios espectroscópicos in situ/operando, han permitido comprender en detalle el efecto de las interacciones entre los componentes activos en los catalizadores Cu/ZnO promovidos

con galio, pudiendo explicar su efecto en la hidrogenación catalítica de CO_2 a metanol. Para ello, se realizaron estudios fisicoquímicos de la caracterización estructural, textural y de las características superficiales del catalizador a escala de laboratorio y empleando radiación sincrotrón, tales como: DRX, XAS, adsorción de N_2 , Microscopia SEM-TEM, EIS, XPS, TPD- CO_2 , adsorción de molécula sonda como el CO mediante FTIR o Intercambios isotópicos H_2/D_2 .

Los resultados obtenidos muestran un enriquecimiento superficial con especies reducidas de ZnO_x junto con la estabilización de especies de cobre cargadas positivamente y un aumento de la cantidad de centros básicos superficiales para la adsorción de CO_2 en el catalizador CZG_{ox} . Este catalizador presenta una mayor selectividad a metanol frente al catalizador CZG_{sp} y el catalizador referencia $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (CZA) (Figura 1a). Más aun, se observa un efecto inhibitor de formación de CO en el catalizador CZG_{ox} (Figura 1b). En este trabajo se explicará el papel promotor del galio, su influencia en la micro-estructura del catalizador y como esto influye en el comportamiento catalítico.

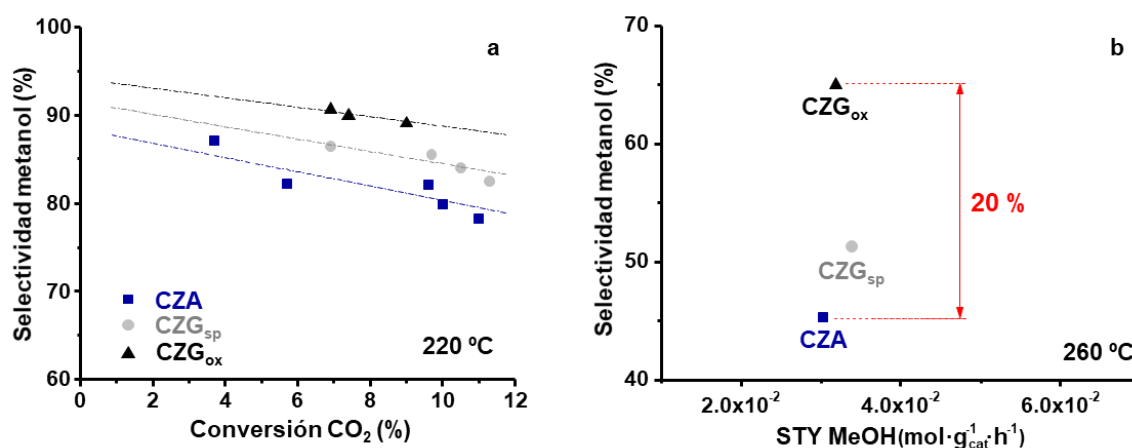


Figura 1. ^a Variación de la selectividad de metanol frente a la conversión de CO_2 a 220 °C; ^b variación de la selectividad de metanol frente al rendimiento espacio-temporal de metanol a 260 °C.

Además, este estudio pone en relieve la complejidad de catalizadores Cu/ZnO , y la necesidad de un enfoque multidisciplinar combinando varias técnicas de caracterización para la identificación de los centros activos.

PRODUCCIÓN SOSTENIBLE DE MESITILENO A PARTIR DE ACETONA EMPLEANDO MEZCLAS DE CATALIZADORES ÁCIDOS Y BÁSICOS: DESARROLLO DE MODELO CINÉTICO

A. García, P. Marín, S. Ordóñez

¹ Grupo de Catálisis, Reactores y Control (CRC), Dpto. de Ingeniería Química y Tec. del Medio Ambiente,
Universidad de Oviedo, Facultad de Química, c) Julián Clavería s/n, 33006-Oviedo
garciaadrian@uniovi.es

El mesitileno es un producto químico de gran importancia en la química fina, al ser un punto de partida para la fabricación de tintes, intermedios farmacéuticos, pesticidas y monómeros. Su obtención actualmente deriva de rutas petroquímicas en las cuales se emplean distintas fracciones petrolíferas. En los últimos años, se ha incrementado la demanda de procesos más respetuosos con el medio ambiente, basados en materias primas renovables. En este contexto, compuestos como la acetona están recibiendo gran atención como punto de partida en síntesis química, ya que es un producto fácilmente obtenible por fermentación de biomasa (proceso acetona-butanol-etanol, ABE).

En trabajos previos de nuestro grupo de investigación, se ha demostrado que es posible obtener mesitileno a partir de acetona con una alta selectividad cuando se combinan catalizadores básicos y ácidos. La función básica permite catalizar las reacciones de condensación de acetona, mientras que la ácida promueve reacciones de deshidratación y aromatización. El esquema de la reacción se muestra en la Figura 1.

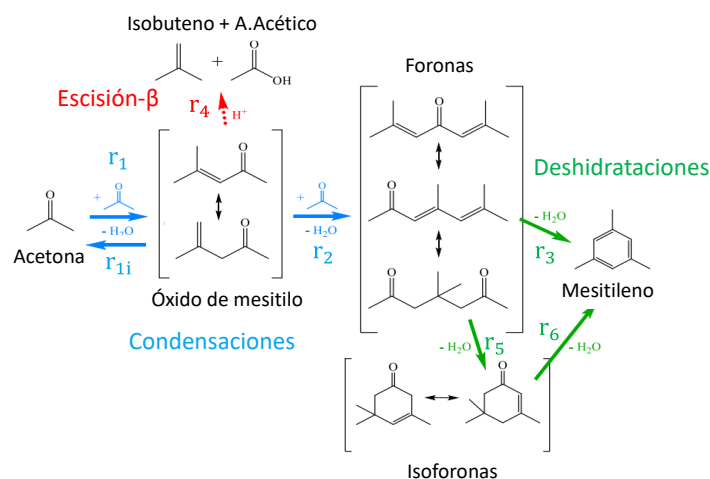


Figura 1. Esquema de reacción para obtención de mesitileno a partir de acetona

Surge de esta manera la necesidad de estudiar las distintas configuraciones en que es posible combinar ambos tipos de catalizadores: mezcla física en un solo lecho o separados en lechos sucesivos. Con este fin, se ha estudiado la reacción en un reactor continuo de lecho fijo isotérmico, usando TiO_2 como catalizador básico y MCM-41 como catalizador ácido.

El estudio de la reacción sobre los catalizadores se dividirá en dos partes. En primer lugar, los catalizadores se han sometido a un ensayo de estabilidad a 275°C (20% acetona, 2000 mol/kg h) donde se observa una cierta desactivación con el tiempo de los catalizadores. Una vez que se alcanzan condiciones de reacción estables con el tiempo se considera finalizada

la primera parte del estudio y se pasa a realizar los ensayos cinéticos (5000 mol/kg h para MCM-41 y 8000 mol/kg h para TiO_2), en los que se estudia la influencia sobre la conversión y las velocidades de reacción de diferentes parámetros: la concentración de acetona (2-20%), de intermedios de reacción (óxido de mesitileno y foronas) y de la temperatura (230-360°C).

En base a estos ensayos se pueden extraer diferentes conclusiones. En cuanto al efecto de la temperatura, se observó como para el caso del catalizador ácido (MCM-41) al emplear temperaturas elevadas no se favorece la obtención de mesitileno, siendo temperaturas cercanas a los 250°C las recomendadas (selectividad a mesitileno del 90%). Para temperaturas superiores a los 300°C, la selectividad baja por debajo del 20%, favoreciendo la reacción de formación de ácido acético, junto con la desactivación del catalizador. En el caso del catalizador básico (TiO_2), se observó como el empleo de temperatura alta favorece una mayor selectividad a mesitileno, no obstante, con valores inferiores al 5%, siendo el óxido de mesitilo el producto mayoritario con este catalizador.

De este modo, pese a considerarse dos posibles alternativas para combinar ambos tipos de catalizador (mezcla física o lechos sucesivos), se considera que la opción de emplear lechos sucesivos, TiO_2 seguido de MCM-41, es la óptima. El TiO_2 cataliza la reacción hasta la obtención de óxido de mesitilo, pero, a diferencia del MCM-41, es capaz de minimizar la formación de ácido acético. El MCM-41 permite llegar a mesitileno como producto final, por lo que este catalizador se emplazaría aguas abajo del lecho de TiO_2 .

En base a los resultados de los ensayos se ha ajustado un modelo cinético capaz de predecir la velocidad de reacción. La Figura 2 muestra algunos resultados para el catalizador MCM-41. La reacción de formación de óxido de mesitilo (r_1) tiene una cinética de orden 2 respecto de la acetona adsorbida en centro activo y la reacción de formación de forona (r_2) de orden 1 respecto de la acetona y el óxido de mesitilo adsorbidos. Se ha observado que, para altas concentraciones, el aumento en la velocidad de reacción se ve limitado por la fuerte adsorción de los intermedios de reacción, que reducen la disponibilidad de centros activos. Por ello, un modelo cinético de tipo Langmuir-Hinshelwood, en el que la etapa limitante es la reacción entre especies adsorbidas, se ha ajustado a los resultados experimentales.

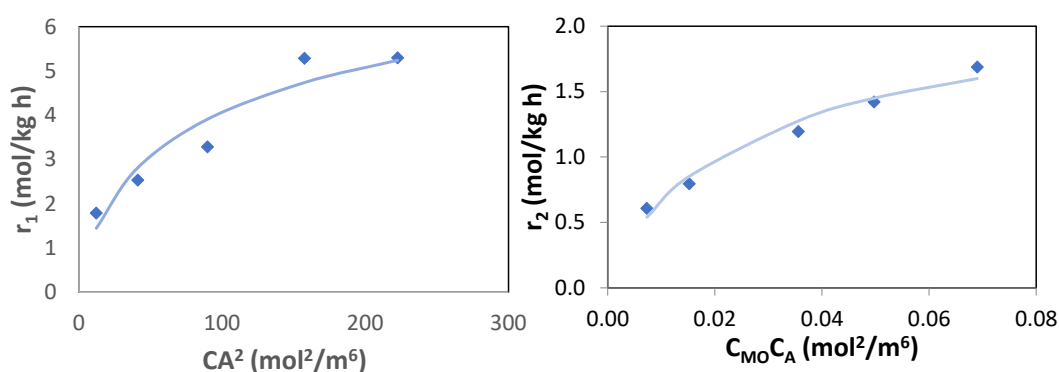


Figura 2. Resultados de los ensayos cinéticos con MCM-41 (240°C, 5000 mol/kg h). Las líneas continuas se corresponden a las predicciones del modelo propuesto.

Agradecimientos

Los autores agradecen la financiación del Ministerio de Ciencia e Innovación (PDC-2021-120835-C21-BIOMODCAT-PoC).

A. García agradece al Principado de Asturias su ayuda predoctoral (Programa Severo Ochoa).

IDENTIFYING THE SPECIES PRODUCING ETHYLENE AND PROPYLENE IN THE METHANOL-TO-OLEFIN REACTION BY OPERANDO SPECTROSCOPY

J. C. Navarro, S. Chung, T. Li, J. Ruiz-Martínez

*King Abdullah University of Science and Technology, KAUST Catalysis Center (KCC), Thuwal 23955-6900,
Saudi Arabia*

juancarlos.navarrodemiguel@kaust.edu.sa

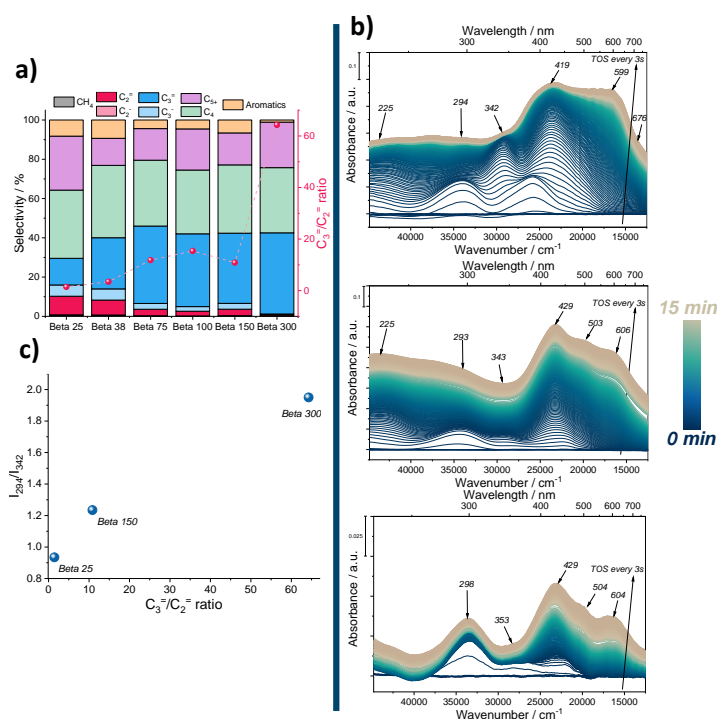
Introduction

Global demand of olefins is based on fossil fuel sources, but they are limited, so the search for new alternatives is required. One of these alternatives is methanol, which can be converted into polymer-grade alkenes over acidic zeolites. Such processes are known as the methanol-to-olefin (MTO) reaction. Although the MTO process is already commercialized, the mechanism of methanol conversion is complex, and it has still not been thoroughly understood. More specifically, the active species governing the selectivity towards ethylene and propylene are not well understood yet [1].

Results and discusión

Considering the aspects mentioned, the present work is focused on understanding the species controlling olefin selectivity via operando UV-Vis spectroscopy. For that purpose, we have chosen H-Beta as model zeolite as we found that the propylene/ethylene ratios can be easily modified by changing the SiO₂/Al₂O₃ ratio (SAR). Six Beta samples with SAR = 25, 38, 75, 100, 150, and 300 (Zeolyst International) were used.

Interestingly, propylene/ethylene ratios are increased when the SAR increased, to a level where such ratio is over 60 with the samples with SAR 300 (Fig. 1a). Looking at the UV-Vis spectra for the tested zeolites under operando conditions (Fig. 1b), we noticed that the band ascribed to alkylated benzene carbocations with low degree of alkylation (≈ 342 nm) decreases with respect to the band attributed to mono-enyl/cyclopentenyl carbocationic species (≈ 286 -299 nm) when SAR increases. A clear correlation was obtained when plotting the ratio of



the intensity bands with the propylene/ethylene ratio (Fig. 1c), which suggest that low alkylated benzene species are predominantly ethylene makers and monoenyl/cyclopentenyl species are in charge of the production of propylene [2]. A similar trend was also observed in H-ZSM-5 samples.

References

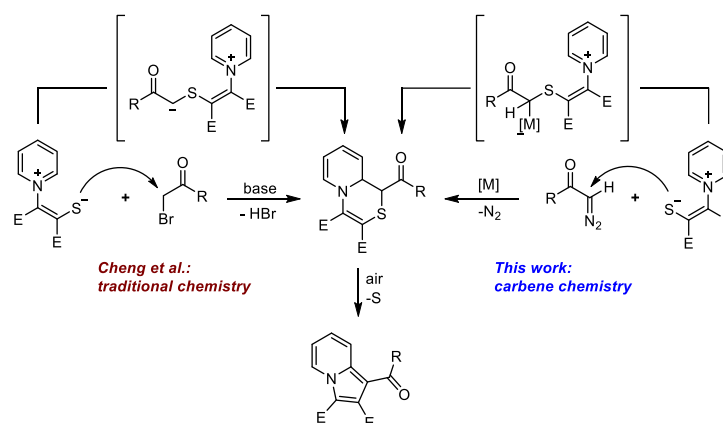
- [1] I. Yarulina, A.D. Chowdhury, F. Meirer, B.M. Weckhuysen, J. Gascon, Recent trends and fundamental insights in the methanol-to-hydrocarbons process, *Nat. Catal.*, 1 (2018) 398-411.
- [2] M. Bjorgen, F. Joensen, K.-P. Lillerud, U. Olsbye, S. Svelle, The mechanisms of ethene and propene formation from methanol over high silica H-ZSM-5 and H-beta, *Catal. Today*, 142 (2009) 90-97.

INDOLIZINE SYNTHESIS THROUGH ANNULATION OF PYRIDINIUM 1,4-THIOLATES AND COPPER CARBENES: A PREDICTIVE CATALYSIS APPROACH

Roger Monreal-Corona, Àlex Díaz-Jiménez, Anna Roglans, Albert Poater, Anna Pla-Quintana

*Institut de Química Computacional i Catàlisi i Departament de Química, Universitat de Girona (UdG),
C/ Maria Aurèlia Capmany 69, 17003 Girona, Catalunya, Spain
roger.monreal@udg.edu*

The indolizine motif is found at the core of important pharmaceuticals showing very relevant biological activities^[1] and photophysical properties^[2] to the molecules that contain it, which has prompted the development of multiple synthetic methodologies towards this motif.^[3] Drawing inspiration from the (3+2) annulation toward indolizines in which transition metal carbenes were excellent alternatives to the use of haloalkanes, we evaluated if carbene chemistry could be also a viable alternative to traditional chemistry in the (5+1) annulation of pyridinium 1,4-zwitterionic thiolates described by Cheng *et al.*^[4] (Scheme 1).



Scheme 1: Tradition vs carbene approach to the (5+1) annulation of a zwitterionic pyridinium thiolate.

Predictive catalysis was applied to the reaction of pyridinium 1,4-zwitterionic thiolates with a copper carbene. Theoretical calculations were first performed to determine the suitability of their annulation reaction and to make predictions about the performance of different copper salts, diazo species, and pyridinium derivatives. With calculations in hand, the experimental conditions were optimized, the scope of the reaction was assessed, and the precision of the predictions was evaluated. Yields up to 90% were obtained for the synthesis of indolizine scaffolds in the reactivity of pyridinium 1,4-zwitterionic thiolates with a copper carbene.^[5]

[1] a) G. S. Singh, E. E. Mmatli, *Eur. J. Med. Chem.* **2011**, *46*, 5237-5257; b) V. Sharma, V. Kumar, *Med. Chem. Res.* **2014**, *23*, 3593-3606; c) K. M. Dawood, A. A. Abbas, *Expert Opin. Ther. Pat.*, **2020**, *30*, 695-714.

[2] E. Kim, Y. Lee, S. Lee, S. B. Park, *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 538-547.

[3] a) B. Sadowski, J. Klajn, D. T. Gryko, *Org. Biomol. Chem.*, **2016**, *14*, 7804-7828; b) N. K. Ratmanova, I. A. Andreev, A. V. Leontiev, D. Momotova, A. M. Novoselov, O. A. Ivanova, I. V. Trushkov, *Tetrahedron* **2020**, *76*, 131031.

[4] B. Cheng, X. Zhang, Y. Li, H. Li, Y. He, Y. Li, T. Wang, H. Zhai, *Chem. Commun.* **2020**, *56*, 8396-8399.

[5] R. Monreal-Corona, À. Díaz-Jiménez, A. Roglans, A. Poater, A. Pla-Quintana, *Adv. Synth. Catal.* **2023**, *10.1002/adsc.202201277*

A CASCADE CROSS-COUPPLING-SUBSTITUTION-ELIMINATION STRATEGY FOR THE SYNTHESIS OF CONJUGATED DIENYNES

A. Lumbreras-Teijeiro, J. Oliver-Meseguer, A. Leyva-Perez

Instituto de Tecnología Química (ITQ, UPV-CSIC), Av. dels Tarongers, s/n, 46022 Valencia, alumtei@itq.upv.es.

Cascade reactions allow the efficient synthesis of organic molecules that otherwise will not find suitable precursors for their preparation, since isolation of unstable intermediates can be circumvented [1,2]. Particularly, the engagement in tandem of well-known organic reactions such as the Pd-catalyzed cross-coupling, nucleophilic substitution and elimination reactions, enables the synthesis of otherwise difficult to obtain linear dienynes.

This retrosynthetic approach [3] (Figure 1) takes place within homogeneous catalysis, and opens new ways to prepare highly conjugated alkenes and alkynes (such as dienynes, that are typically synthesized by the assembly of two unsaturated moieties). In addition, ionic liquids have proven to be suitable solvents to perform the cascade reaction and recycle the solvent and metal catalysts.

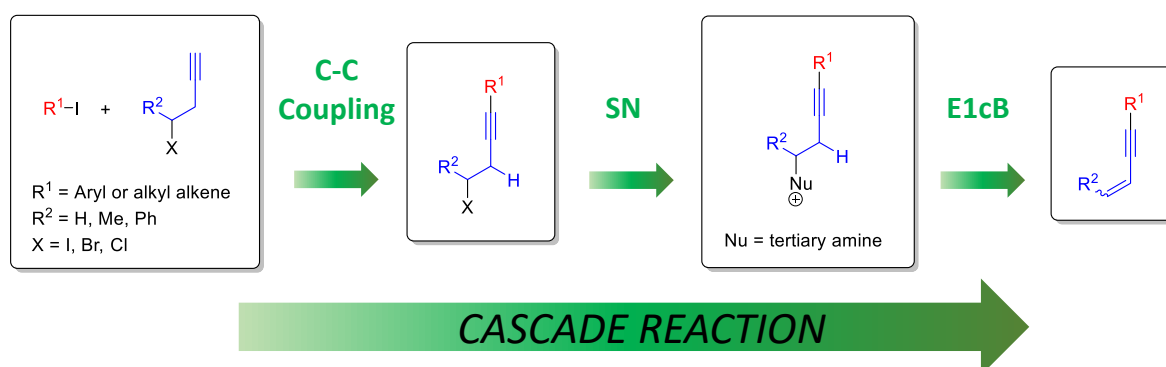


Figure 1. Scheme of the three-steps cascade reaction performed.

Figure 2 shows the plausible mechanism of the cascade reaction. Experiments show that the cascade reaction is triggered by the base (marked in blue in Figure 2 top), which is the key actor in all the steps. While the individual reactions admit a rather broad range of bases, such as amines and basic salts, the cascade reaction can only be (synergistically) performed with the choice of certain amines having both enough base and nucleophilic character. For instance, the reaction stops at Int-1 (Figure 2) when using 5 eq. of K_2CO_3 as a base, confirming that this intermediate does not experiment direct elimination in the presence of a non-nucleophilic base to give the subsequent intermediates and products.

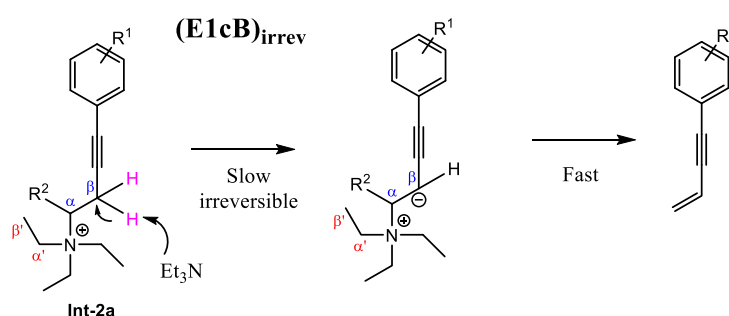
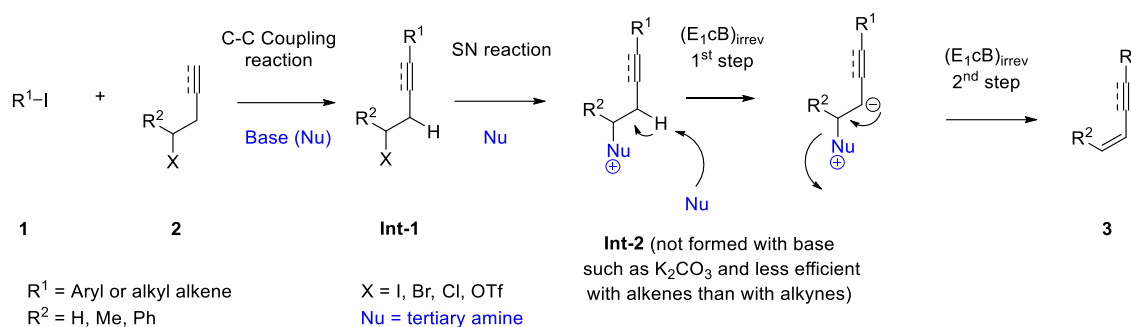


Figure 2. (top) Mechanism proposed for the amine-induced cross-coupling-substitution-elimination reaction, where the role of the amine acting as base and nucleophile can be seen. (down) Detailed (E1cB)_{irrev} mechanism proposed for the elimination step.

The reaction was performed within a scope of 26 different compounds in moderate to high yields. A Hammett plot for both first and global reaction reveals that electrowithdrawing substituents favor both reactions, which is congruent with the explained mechanism as the negative charge of the *in situ* formed carbanion can be more easily delocalized through the molecule and the aromatic ring.

Acknowledgments

This work was supported by the MICINN (Spain) (Projects PID2020–115100GB–I00 and Excellence Units “Severo Ochoa” SEV–2016–0683). The work has also been funded by Generalitat Valenciana, Grupos Emergentes (GV/2021/138). A. L.–T. thanks the MICINN for the concession of the FPI grant PRE2020–093338 (though SEV–2016–0683–20–3). J.O.–M. acknowledges the Juan de la Cierva program for the concession of a contract (IJC2018–036514–I).

References

- [1] K. C. Nicolaou, D. J. Edmonds, P. G. Bulger. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2006**, 45 (43), 7134–7186
- [2] A. Leyva, P. García, A. Corma. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2014**, 53 (33), 8687–8690
- [3] A. Lumbreras, M. Bacic, J. Oliver, A. Leyva, *Chem. A Eur. J.*, **2022**, doi.org/10.1002/chem.202202421

EVALUATION OF THE WATER GAS-SHIFT AND METHANATION ACTIVITIES OF Pt-Co CATALYSTS UNDER TYPICAL AQUEOUS PHASE REFORMING CONDITIONS

A.J. Reynoso¹, J.L. Ayastuy¹, U. Iriarte-Velasco², M.A. Gutiérrez Ortiz¹

¹*Dept. of Chemical Engineering, Faculty of Science and Technology, UPV-EHU, Leioa, Spain*

²*Dept. of Chemical Engineering, Faculty of Pharmacy, UPV-EHU, Vitoria-Gasteiz, Spain*
joseluis.ayastuy@ehu.eus

Aqueous-Phase Reforming (APR) is a catalytic route which can be tuned to produce either hydrogen or light hydrocarbons. APR can reduce energy requirements since, contrary to other process, the reagents remain in liquid phase. Water Gas-Shift reaction (WGS) plays an essential role in the APR process, maximizing the production of hydrogen, while reducing the amounts of CO, all in a single chemical reactor. However, at APR conditions, methane formation by CO hydrogenation is also highly favorable [1].

WGS in gas phase is a well-studied reversible and exothermic reaction that is catalyzed by a wide range of metals and metal oxides such as Fe, Cu, Au, Pt [2]. Nonetheless, it is scarce the information about liquid phase WGS during APR. In like manner, there are few works on the hydrogenation capacity of CO for the production of methane at hydrothermal conditions. This work studies both WGS and methanation reactions under the conditions usually established for the APR process on bimetallic Pt-Co catalysts derived from cobalt aluminate precursor.

Cobalt aluminate (mole ratio Co/Al=0.625) was prepared by coprecipitation (CoAl) [3]. Platinum (0.3 and 1.0 wt.%) was added by wet impregnation (XPt/CoAl). For comparison, impregnated Pt/ γ Al₂O₃ was also studied. All the synthesized catalysts were deeply characterized in order to gain knowledge on their structure and surface characteristics. Liquid-phase WGS was performed at 260 °C, 50 bar and at a H₂O/CO ratio of 15. In other experiments, H₂ was co-fed in the H₂/CO=0-4 range.

It was observed that the addition of Pt increased the specific surface area and decreased the metallic cobalt crystallite size. As a result, Pt loading stabilized the textural and structural properties of the CoAl spinel supported catalysts. Furthermore, Pt-Co interactions promoted the reduction and dispersion of cobalt species. In terms of activity, bimetallic assays showed higher activity during the liquid phase WGS as compared to bare Co and Pt catalysts (**Figure 1**). For all catalysts, at the conditions studied, methane production was quite low, not exceeding 2% of the total gas concentration.

H₂ co-feeding caused a slight increase in methane production. However, the yield to CO₂ was, in the worst case, five-fold higher than the yield to methane. As expected, the higher the H₂ concentration in the feedstream, the lower the selectivity to the WGS (lower values of Y_{CO2}/Y_{CH4}; e.g., for 0.3Pt/CoAl, Y_{CO2}/Y_{CH4} goes from 70.7 to 11.0 by tri-fold increase of the H₂ flowrate).

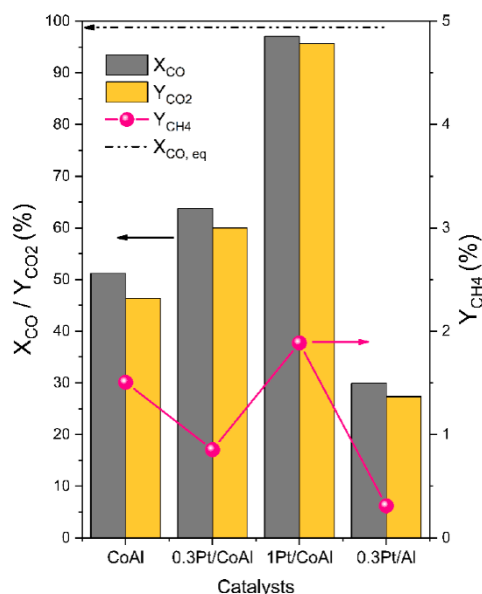


Figure 1. CO conversion and product yields in liquid phase WGS reaction at 260 °C/50 bar and TOS = 10 h. Feedstream: $H_2O/CO = 15/1$ mol ratio, space-time = $76.8 \text{ kg}_{cat} \cdot \text{s/mol}_{CO}$.

It was concluded that bimetallic catalysts were more selective towards the WGS reaction than CO hydrogenation, despite the high availability of hydrogen in the reaction mixture. Furthermore, catalytic runs over 0.3Pt/CoAl with excess hydrogen in the feedstream demonstrated the positive effect of increasing temperature on WGS activity ($Y_{CO_2}/Y_{CH_4} = 0.97$ @220 °C vs 11.0 @260 °C). The opposite effect was reported with increasing pressure, which led to higher methane production ($Y_{CO_2}/Y_{CH_4} = 8.2$ @25 bar vs 0.97 @50 bar).

Acknowledgements

This work is funded by Project PID2019-106692RB-I00 funded by MCIN/AEI /10.13039/501100011033. Likewise, the authors thank for technical support provided by SGIker of UPV/EHU.

References

- [1] J.W. Shabaker, G.W. Huber, J.A. Dumesic, *Journal of Catalysis*, 222 (2004) 180-191.
- [2] Z. Boukha, J.L. Ayastuy, M. Cortés-Reyes, L.J. Alemany, M.A. Gutiérrez-Ortiz, J.R. González-Velasco, *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(35) (2018) 16949-16958.
- [3] A.J. Reynoso, J.L. Ayastuy, U. Iriarte-Velasco, M.A. Gutiérrez-Ortiz, *Applied Catalysis B: Environmental*, 239 (2018) 86-101.

MULTIFUNCTIONAL CATALYSTS APPLIED TO ENHANCED CO₂ METHANATION. INFLUENCE ON HOW THE ALKALINE SPECIES IS PRESENT IN THE CATALYTIC BED.

V.D. Mercader, B. Carreras-Pallás, P. Durán, P. Aragüés-Aldea, E. Francés, J. Herguido, J.A. Peña

*Catalysis, Molecular Separations and Reactor Engineering Group (CREG) – Aragon Institute of Engineering Research (I3A), Universidad Zaragoza, 50018 Zaragoza (Spain).
vmercader@unizar.es*

ABSTRACT

This work studies the importance of how the alkali or alkaline group is present in the catalytic bed using Ni based catalysts supported on γ -Al₂O₃. For this purpose, three Ni-based catalysts functionalized with an alkali or alkaline group were tested for CO₂ methanation. On the other hand, same experiments were repeated for the mechanical mixtures of Ni-based catalysts and the alkali group impregnated over gamma alumina. The comparison showed higher methanation production rates for the mechanical mixtures. In addition, presence of alkali species in the catalytic bed improves the CO₂ adsorption capacity and its interaction with hydrogen.

INTRODUCTION

Nowadays, humanity is facing critical challenges such as reducing carbon emissions or assure the capacity of supplying the energy demand in a sustainable way. Even if some of those goals apparently could be solved by implementing new renewable energy sources, questions about how to store the surplus electricity or ensure a stable energy provision are still unanswered. Moreover, in the last weeks the European energy model has been questioned because of its dependency of international providers to satisfy the inner energy demand (e.g., natural gas).

Power to Gas (PtG) technologies have been configured as an alternative for conventional (fossil) energy sources. PtG technologies could transform into methane, renewable electrolytic H₂ using surplus electricity both from renewable origin. Through methanation reaction (*Sabatier* reaction, r.1), a high purity synthetic natural gas can be obtained from concentrated CO₂ streams (i.e., biogas -ca. 30%v CO₂+70%v CH₄-). As a result, the upgraded biogas after the methanation process could have a concentration in methane close to 100% and fulfilling all the regulatory parameters imposed by codes and normative. Moreover, methane is an energy vector easier to transport and storage than hydrogen. In fact, the technology required to adapt the preexisting natural gas network to synthetic natural gas is relatively simple, being an interesting substitute of natural gas.



The Sabatier reaction has usually been catalyzed using Pd, Ru and Ni based catalysts supported on γ -Al₂O₃, because of their selectivity and activity. However, the high price and demand of precious metals and rare earths has motivated the research in alternative catalysts for methanation. Previous positive results of a Ni-Fe catalyst focused the research in how to intensify the methanation process. Effect of the presence of an alkali or an alkaline earth

metal in the Ni-based catalyst bed was studied in order to improve the interaction of H₂ and CO₂ over the catalyst surface.

Two mechanical mixtures of CaO/ γ -Al₂O₃ with Ni-based catalysts were studied, first one included 7.5%^wNi-2.5%^wFe/ γ -Al₂O₃ (NiFe) and second one 10%^wNi/ γ -Al₂O₃ (NiO). On the other hand, three alkali functionalized catalysts were synthesized by incipient wetness impregnation, 10%^wNa-2.5%^wFe-7.5%^wNi/ γ -Al₂O₃ (NaNiFe), 10%^wCa-2.5%^wFe-7.5%^wNi/ γ -Al₂O₃ (CaNiFe) and 10%^wNa-10%^wNi/ γ -Al₂O₃ (NaNi). The experimental set-up was a fixed bed reactor with 0.25g of the active phase, 0.25g of CaO (only for mechanical mixtures) and gamma alumina to achieve 10.50g of total bed weight and 12 cm.

The methanation experiments were carried out at atmospheric pressure and a total flow of 250mlSTP/min. Temperature was controlled by five thermocouples along the bed at 1/3/6/9/12 cm. The particle diameter was optimized at 100-200 μ m based on previous diffusional studies. In **Figure 1** catalysts were exposed to a feeding flow rate of H₂/CO₂ in stoichiometric amounts. **Figure 2** presents the results for adsorption-reaction cycles where first step of CO₂ adsorption followed by a period of hydrogenation.

RESULTS AND CONCLUSIONS

The conversion of CO₂ was improved with temperature, showing its maximum at 400°C. Catalyst functionalized with the alkali groups presented lower stationary conversion values than the non-functionalized catalyst and higher CO selectivity. It could be explained by the reduction on the surface area after the second calcination, decreasing the active area of the multifunctional catalysts. On the contrary, mechanical mixtures remain with the same stationary conversion value than the non-functionalized reference. In the adsorption-reaction experiments, an important improvement on the CO₂ adsorption was found for all the alkali catalysts. In addition, methanation production was intensified by the presence of the alkali groups, obtaining higher methane production for NiFe based catalyst.

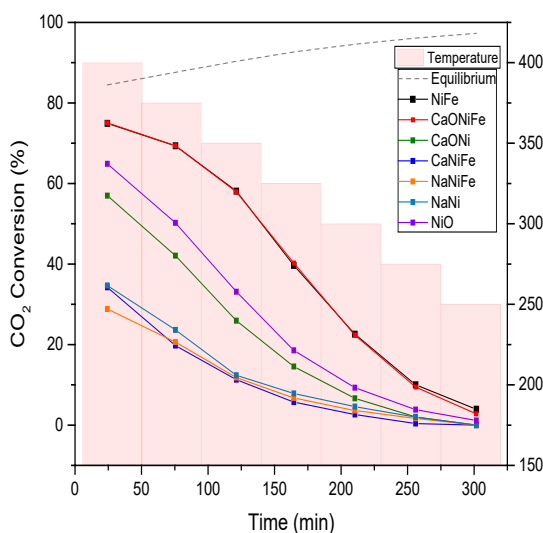


Figure 1. CO₂ conversion at different temperatures. Rate H₂: CO₂ of 4:1.

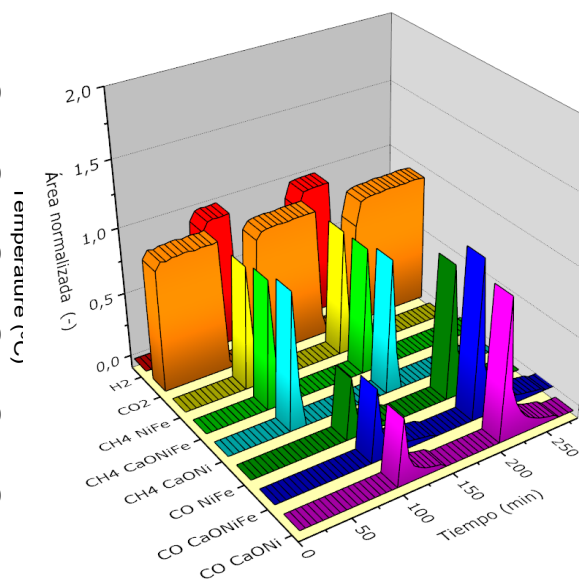


Figure 2. Adsorption-reaction cycles.

Funding/Acknowledgements

This work has been carried out with financing of the project PID2019-104866RB-I00 by MICINN/AEI/10.13039/501100011033. CREG research group (T43-20R) has been financed by Gobierno de Aragón (Aragón, SPAIN) through FEDER. Also, V.M express his gratitude for the grant PRE2020-095679.

SÍNTESIS VERDE Y CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES PARA PROCESOS DE REDUCCIÓN DE CO₂

V. Montes, J. López, A. Martínez, F. Beltrán

*Instituto Universitario de Investigación del agua, Cambio Climático y Sostenibilidad (IACYS), Av. Elvás s/n, Badajoz, España.
vmontes@unex.es*

Debido al continuo y exponencial crecimiento del CO₂ atmosférico y contaminantes en las aguas, ambos se postulan como grandes problemas a resolver en medio/corto plazo. El desarrollo de una tecnología capaz de captar y transformar dichos contaminantes en productos comerciales tendría un gran impacto económico a nivel mundial, fortaleciendo la economía circular. Así el objetivo del trabajo de investigación es el desarrollo de materiales capaces de captar y transformar CO₂ y contaminantes del agua en productos de interés económico, como combustibles.

El CO₂ atmosférico y ciertos contaminantes en agua se suelen encontrar en concentraciones bajas para una estrategia directa de valorización, siendo necesario primero su captación y concentración. Para ello se puede emplear una base carbonosa con las características superficiales adecuadas para la captación y concentración del contaminante. Este material se obtendrá a su vez de residuos agroindustriales, mediante una carbonización. Al carbón se le añadirán otras fases activas potenciales para la foto-reducción de CO₂, usando agua como agente reductor y radiación visible. Este proceso es conocido como fotosíntesis artificial y su principal barrera son la inestabilidad de los catalizadores y el alto potencial de reducción del CO₂. Para solventar esto se incorporarán TiO₂ y CuO, descritos como semiconductores con un nivel energético de la banda de conducción cercano al de reducción del CO₂. La combinación/interacción entre semiconductores y el carbón estabilizará los primeros, aumentará la capacidad de adsorción de CO₂ y disminuirá su potencial de reducción, permitiendo así aumentar el rendimiento de la reacción. Por tanto, en el presente trabajo se aborda la síntesis mediante un método verde y la caracterización de materiales híbridos (catalizadores reductores, CR) formados por carbón activado (C), TiO₂-P25, CuO, Fe₃O₄ y grafeno (G) con potencial en reducción de CO₂.

Tabla 1. Catalizadores híbridos sintetizados y la proporción en masa de sus fases.

Catalizador	Fases	%Fe ₃ O ₄	%TiO ₂	%CuO	%CA o G
CR-1	Fe ₃ O ₄ /TiO ₂ /CuO/CA	17,1	74,6	4,1	4,1
CR-2	Fe ₃ O ₄ /TiO ₂ */CuO/CA	17,1	74,6	4,1	4,1
CR-3	Fe ₃ O ₄ /TiO ₂ /CuO/CA	29,4	23,4	34,8	12,4
CR-4	Fe ₃ O ₄ /TiO ₂ /CuO/CA	46,1	33,0	3,3	17,6
CR-5	Fe ₃ O ₄ /TiO ₂ /CuO/CA	17,0	50,6	5,1	27,3
CR-6	Fe ₃ O ₄ /TiO ₂ /CuO/G	52,4	38,7	3,9	5,0
CR-7	Fe ₃ O ₄ /TiO ₂ /CuO/G	47,7	38,5	3,8	10,0

El método de síntesis verde propuesto implica la precipitación oxidativa de la magnetita formando núcleos compactos y homogéneos sobre las diferentes fases, las cuales quedan solapadas entre sí, dando lugar a un alto potencial de salto electrónico. El propio Fe_3O_4 tiene un salto de banda bajo (1,8 eV, perteneciente a la parte visible del espectro solar), si bien, tiene el problema de su alta recombinación electrón/hueco, pero la inclusión de TiO_2 -P25 y aceptores de electrones puede mejorar este aspecto.

Las síntesis duraban 4 h y se realizaban en medio acuoso, a temperatura ambiente y en ausencia de presión. Además, se utiliza un precursor orgánico (H_2BDC) como director de formación de núcleos de magnetita para lograr el correcto solapamiento de las diferentes fases de forma homogénea. Este compuesto orgánico se recuperaba con rendimientos superiores al 95% tras cada síntesis. Por lo anterior, por las condiciones ambientales utilizadas y por el uso de medio acuoso evitando disolventes orgánicos, las síntesis se pueden enmarcar dentro de las llamadas “síntesis verdes” (Green Synthesis, en inglés).

El método propuesto logra una buena disposición de las diferentes fases dentro del híbrido, distribuyéndose de forma homogénea los diferentes elementos en el material, como puede comprobarse en la **Figura 1**. Esto contribuirá a que los saltos electrónicos se produzcan cerca de las superficies del carbón activado donde se tendría retenido los contaminantes o el CO_2 .

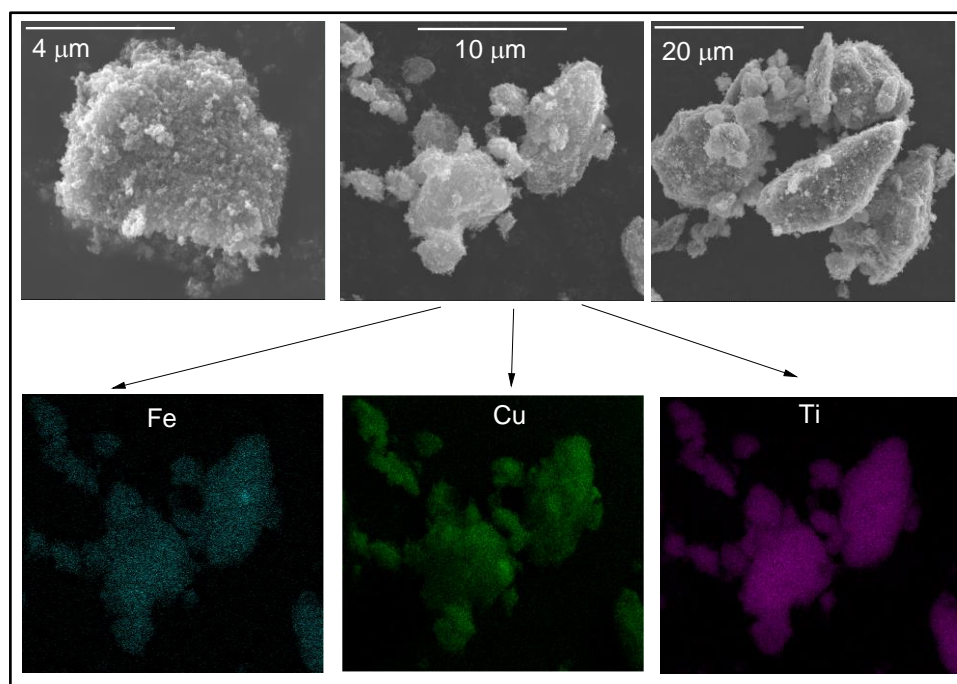


Figura 1. SEM y EDX de partículas de CR-1 a 4 μ , 20 μ m y 10 μ m.

Agradecimientos

Los autores agradecen a la Junta de Extremadura y a los Fondos para el Desarrollo Regional Europeo (*FEDER*) por el Proyecto (*IB20042*).

SÍNTESIS DIRECTA DE DME CON HETEROPOLIÁCIDOS Y ADSORCIÓN DE AGUA *IN SITU*

C. Peinado, D. Liuzzi, S. Rojas

*Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (CSIC). C/ Marie Curie, 2, 28049, Madrid
cristina.peinado@csic.es*

El dimetiléter (DME) tiene aplicaciones como combustible en distintos ámbitos, incluidos el doméstico y el transporte, además de ser un buen vector de H₂. Si se obtiene a partir de biomasa que no pueda ser destinada a alimentación, como los residuos agrícolas o urbanos, constituye un biocombustible líquido avanzado, que son clave en las estrategias de descarbonización a corto plazo. Por otro lado, la obtención directa de DME a partir de gas de síntesis, en contraposición a su proceso de producción típico a partir de metanol, puede abaratar su coste de producción a la vez que se favorece termodinámicamente la conversión de gas de síntesis, muy limitada en la síntesis de metanol. Asimismo, la retirada *in situ* del agua producida en las reacciones de este tipo de sistemas podría incrementar notablemente la productividad de DME, sobre todo cuando se parte de gas de síntesis con una alta concentración de CO₂, como es el caso del que procede de gasificación de biomasa.

Los catalizadores utilizados tradicionalmente para las síntesis de metanol y DME son, respectivamente, catalizadores Cu-ZnO-Al₂O₃ (CZA) y sólido ácidos como la γ -Al₂O₃ o zeolitas como la HZSM-5. Análogamente, las mezclas de catalizadores más estudiados para la síntesis directa de DME son mezclas CZA + γ -Al₂O₃ o mezclas CZA + HZSM-5 (1). Las desventajas que más frecuentemente presentan estos sistemas catalíticos son, en el caso de las mezclas con γ -Al₂O₃, que los catalizadores que los componen no operan de manera óptima en ventanas coincidentes de temperatura, y en el caso de las que contienen HZSM-5, que esta produce otros hidrocarburos, produciéndose desactivación por deposición de coque. El uso de heteropoliácidos (HPA) en mezclas con CZA para la síntesis directa de DME podría solucionar ambos problemas, ya que a 240 °C, temperatura a la que se suele llevar a cabo la síntesis de metanol sobre CZA, han demostrado una muy alta actividad y selectividad hacia DME desde metanol (2). En este trabajo se compara la actividad para la síntesis directa de DME de una mezcla típica CZA + γ -Al₂O₃ con una mezcla CZA + HPA, donde el HPA es un catalizador de ácido silicowolfrámico soportado sobre TiO₂. Se han estudiado exhaustivamente los efectos de la temperatura y la velocidad espacial en ambos sistemas catalíticos, así como la adición a la mezcla de catalizadores de una zeolita 3A como adsorbente de agua para incrementar la productividad de DME.

En los resultados de productividad de DME obtenidos con cada mezcla de catalizadores, mostrados en la Figura 1, se constata el mejor rendimiento de la mezcla con HPA en comparación con la mezcla que contiene γ -Al₂O₃. Salvo en los casos en los que se combinan altas temperaturas y bajas velocidades espaciales (280 y 300 °C a 1500 h⁻¹ y 300 °C a 3000 h⁻¹), condiciones en las que se favorece la producción de otros productos distintos al DME a partir de metanol sobre el HPA, la mezcla que contiene este catalizador presenta mejores productividades de DME referidas a gramo de mezcla que la que contiene γ -Al₂O₃. Esta mejora puede llegar a ser de hasta el 727 %, como muestran los resultados obtenidos a 240 °C y 5000 h⁻¹.

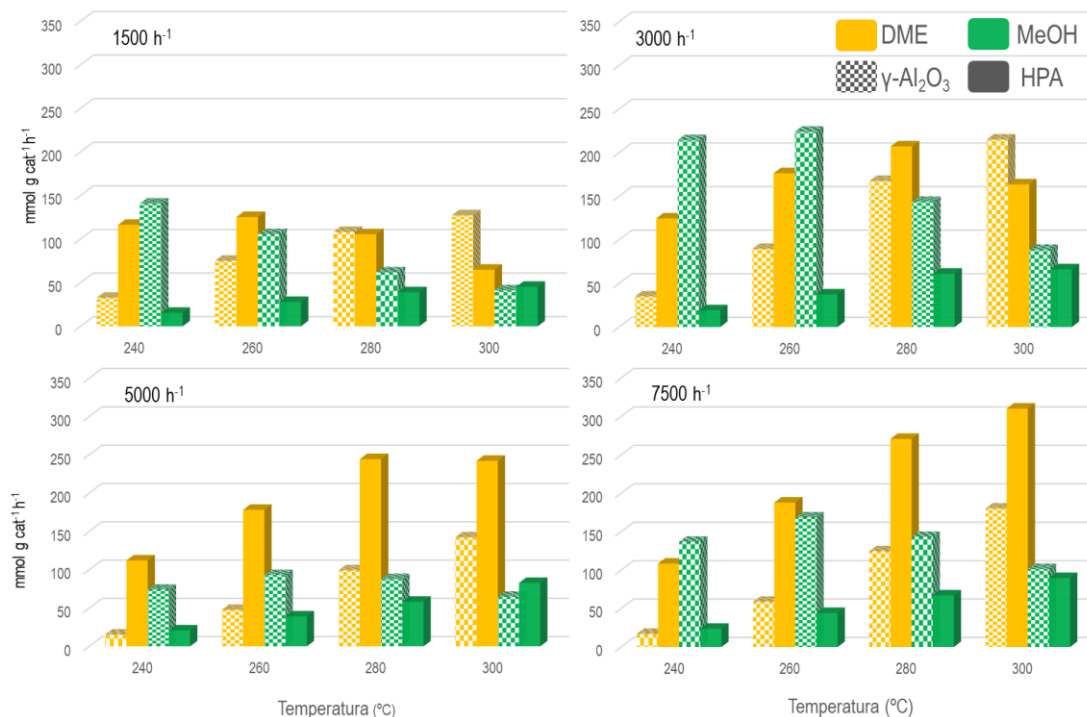
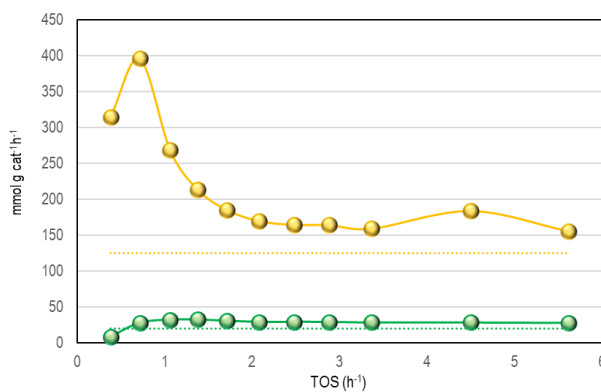


Figura 1. Productividades de las distintas mezclas a temperaturas y GHSV crecientes (50 bar).

En cuanto al estudio del uso de la zeolita 3A en este proceso, se ha observado, como se muestra en la Figura 2, un claro aumento de la productividad de DME durante las primeras horas en reacción. Conforme la zeolita se satura, la productividad de DME observada va disminuyendo hasta llegar hasta el valor que se obtiene en el proceso sin adsorción cuando la zeolita está totalmente saturada. El máximo aumento de la productividad de DME fue del 317 %, gracias tanto a la mejora de la conversión de CO₂ como la de metanol en DME.



Agradecimientos

Esta investigación ha sido financiada por MCIN con fondos NextGenerationEU de la Unión Europea (PRTR-C17-I1) dentro de los Planes Complementarios con CCAA (Área de Energía e Hidrógeno Verde) y se ha llevado a cabo dentro de la Plataforma Temática Interdisciplinar del CSIC (PTI+) Transición Energética Sostenible+ (PTI-TRANSENER+).

1. Pawelczyk E, Łukasik N, Wysocka I, Rogala A, Gębicki J.. *Energies*. 2022;15(14).
2. Peinado C, Liuzzi D, Ladera-Gallardo RM, Retuerto M, Ojeda M, Peña MA, et al. *Sci Rep [Internet]*. 2020 Dec 22;10(1):8551.

BIOFUEL SYNTHESIS FROM SHORT-CHAIN ALCOHOL OVER Cu-Mg-Al CATALYSTS

D.A. Valdivieso-Vera^{1,2}, M.O. Guerrero-Pérez², I.A. Santos-López¹, E. Rodríguez-Castellón³, G.A. Escamilla-Flores¹, I. Barroso-Martín³, B.E. Handy⁴, J.J. Cano-Gómez¹, J.G. Huerta-Muñoz⁴, A. Cantú-González¹

¹Universidad Autónoma de Nuevo León, F.C.Q., 66455, San Nicolás de los Garza, N.L., México.

²Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Málaga, Campus Teatinos, 29071, Málaga, España.

³Departamento de Química Inorgánica, Cristalografía y Mineralogía (Unidad Asociada al ICP-CSIC), Facultad de Ciencias, Universidad de Málaga, Campus Teatinos, 29071, Málaga, España.

⁴Universidad Autónoma de San Luis Potosí, F.C.Q., 78210, San Luis Potosí, S.L.P. México.

alejandro.valdiviesoer@uanl.edu.mx, danielvaldivieso@uma.es

Introduction.

The synthesis of higher alcohols such as isobutanol (iBuOH), *n*-butanol (BuOH) and 1-propanol (1-PrOH) from short-chain alcohols via heterogeneous catalysis has gained increasing interest because of their potential application as fuels [1]. These alcohols can be produced via Guerbet condensation, a sequence of different reactions: dehydrogenation, aldol condensation and hydrogenation. Guerbet reaction can be promoted by a bifunctional catalytic system based on a basic component and metal species with these properties [2] such as Cu incorporated in a Mg_xAl_yO_z mixed oxides [3].

Experimental.

Cu-Mg-Al catalysts were synthesized by the co-precipitation method. The mixed oxides were obtained by calcining at 500 °C for 4 h. Then, the mixed oxides were reduced at 400 °C in an Ar/H₂ flow. The catalysts were characterized as follows: crystalline structures were determined by X-ray diffraction (XRD), the specific surface area (SSA) and the pore size information was obtained by N₂-physisorption, and surface composition was studied by X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS). Guerbet reaction of MeOH and EtOH was carried out in a batch reactor at 180 °C for 2 h with a mixture of MeOH:EtOH of 14:4 mol/mol, 100 mg of the catalyst and 34 mmol of NaOH. The reactor was purged with N₂ before the reaction. The reaction products were centrifugated and then analyzed by GC-FID.

Results.

The results showed that both Cu₁₀-Mg-Al and Cu₁₅-Mg-Al catalysts had typical diffraction patterns of the MgO phase according to JCPDS No. 45-0946 (**Figure 1**) [4]. The Cu⁰ crystalline phase was also detected [5]. Moreover, Cu₁₀-Mg-Al and Cu₁₅-Mg-Al catalysts showed BET values of 132 and 100 m²/g, respectively. The H₂-TPR profiles showed two peaks at 282 and 352 °C that were assigned to the reduction of Cu²⁺ species to Cu⁰ [3]. Cu-Mg-Al catalysts showed the main Cu 2p_{3/2} signal at (≈932.5 eV). XPS analysis revealed that Cu²⁺ was partially reduced to Cu⁰ [6] and revealed that the superficial amount of Cu increased from 4.2 to 8.5.

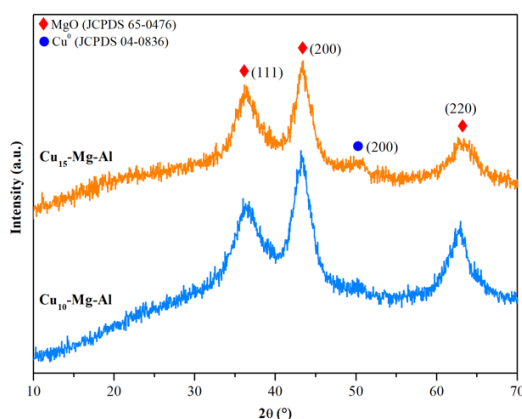


Figure 1. XRD patterns of Cu-Mg-Al catalyst calcined at 500 °C for 4 h and reduced at 400 °C for 2 h with Ar/H₂

The reaction results showed that Cu-Mg-Al catalysts are active for the synthesis of three higher alcohols: isobutanol, n-butanol and 1-propanol, in a batch reactor carried out at 180 °C for 2 h (**Table 1**). The increase in the amount of Cu in the catalyst promotes the condensation of ethanol and the methanol dehydrogenation products (acetaldehyde and formaldehyde) to 1-propanol and the ethanol self-condensation to n-butanol. The EtOH conversion improved with the increasing Cu⁰ content. Furthermore, the H₂ area detected by TCD-GC increased from 88 to 133 mV s, with increasing the amount of Cu in the catalyst, indicating its role in the dehydrogenation in the reaction.

Table 1. Main products selectivity and conversion of ethanol over Cu₁₀-Mg-Al and Cu₁₅-Mg-Al catalysts in a Batch reactor at 180 °C for 2 h

Catalyst	Ethanol conversion (%)	Selectivity		
Cu ₁₀ -Mg-Al	52	51	22	27
Cu ₁₅ -Mg-Al	59	49	19	32

Conclusions.

Cu-Mg-Al catalysts are active and selective for the condensation of EtOH and MeOH to Guerbet alcohols (iBuOH, BuOH and 1-PrOH). Results showed the incorporation of Cu has an important role in increasing the selectivity towards 1-PrOH. Moreover, a mixture of higher alcohols with a promising application as biofuels was synthesized.

Acknowledgements.

We acknowledge the financial support of this work by PAICYT-UANL 2022 (584-IT-2022). Also, Daniel A. Valdivieso Vera acknowledges CONACYT for PhD. scholarship #774132. Financial assistance received from Ministerio de Ciencia e Innovación and FEDER, project PID2021-126235OB-C32 is also acknowledged.

References.

- [1] C. Carlini, M. Di Girolamo, M. Marchionna, M. Noviello, A. Maria, R. Galletti, G. Sbrana, Selective Synthesis of Isobutanol by Means of the Guerbet Reaction Part 1. Methanol/n-Propanol Condensation by Using Copper Based Catalytic Systems, 2002.
- [2] M. León, E. Díaz, S. Ordóñez, in: *Catal Today*, 2011, pp. 436–442.
- [3] J.T. Kozłowski, R.J. Davis, *ACS Catal* 3 (2013) 1588–1600.
- [4] D. Stošić, F. Hosoglu, S. Bennici, A. Travert, M. Capron, F. Dumeignil, J.L. Couturier, J.L. Dubois, A. Auroux, *Catal Commun* 89 (2017) 14–18.
- [5] J. Guo, H. Yu, F. Dong, B. Zhu, W. Huang, S. Zhang, *RSC Adv* 7 (2017) 45420–45431.
- [6] P. Benito, A. Vaccari, C. Antonetti, D. Licursi, N. Schiarioli, E. Rodríguez-Castellón, A.M. Raspolli Galletti, *J Clean Prod* 209 (2019) 1614–1623.

COBALT/APTES FUNCTIONALIZED TiO₂ FOR FISCHER-TROPSCH REACTION

F. Platero, A. Caballero and G. Colón

Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla. Centro Mixto Universidad de Sevilla-CSIC.

Américo Vespucio s/n. 41092 Sevilla. Spain

caballero@us.es

Keywords: Cobalt, TiO₂, APTES, grafting, Fischer-Tropsch

Introduction.

In the present work we study the catalytic performance of a Co/TiO₂ system prepared by grafting over functionalized TiO₂. Comparison to classical wet-impregnated system points out interesting differences upon reduction pretreatment and subsequent reaction performance at different temperatures. These results could help to understand the importance of metal deposition on the catalyst performance for FTS reaction.

Experimental/methodology.

For TiO₂ surface functionalization we have used 3-aminopropyltriethoxysilane (APTES). This process introduces amino- functional groups grafted at the surface of TiO₂ through ethoxy hydrolysis with surface hydroxyls forming Si-O-Ti bonds. Amine functional group can act as anchor points for the metallic precursors by means of ion exchange thus obtaining a highly dispersed metal phase (Figure 1).

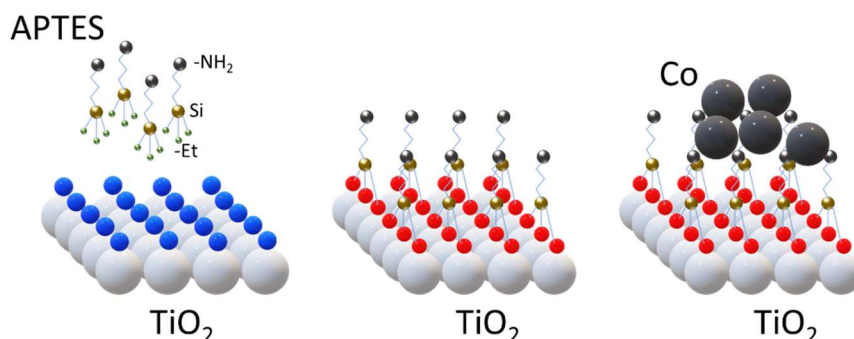


Figure 1. Schematic representation of APTES synthesis methodology

Results and Discussion.

We have prepared two Co/TiO₂ catalysts by wet impregnation (Co/P90-WI) and grafting over functionalized TiO₂ (Co/P90-F). Immobilization of cobalt over APTES grafted TiO₂ induces important surface and structural modifications and on the Fischer-Tropsch catalytic performance. Co/P90-WI catalyst shows a better conversion rate after reduction at 260 °C, however important deactivation is observed achieving a final CO conversion rate of 10%. For Co/P90-F catalyst the presence of silicon hinders the reduction of cobalt and leading to a low number of active sites for the reaction and a much lower conversion.

Though reduction at higher temperature leads to a higher number of metallic sites in the Co/P90-WI, the catalytic activity decreased importantly reaching an almost negligible final conversion. On the contrary, Co/P90-F system showed better CO conversion rates after reduction at 400 °C, being in addition highly stable during the reaction time. From the study

of the fresh and spent catalysts, we have demonstrated that reduction at high temperature strongly affects to Co/P90-WI catalyst. Though almost complete reduction and certain redispersion of cobalt is achieved, important SMSI leads to active sites coverage and the loss of catalytic activity. Co/P90-F catalyst showed notable improvement after reduction at 400 °C with a conversion of 20%. Initial highly disperse Co sites evolves to certain agglomeration upon reduction at 400 °C. But in this case, Co metallic sites are in close interaction to silicon which protect against SMSI and even from catalyst deactivation by hindering the formation of inactive oxidic species (Figure 2).

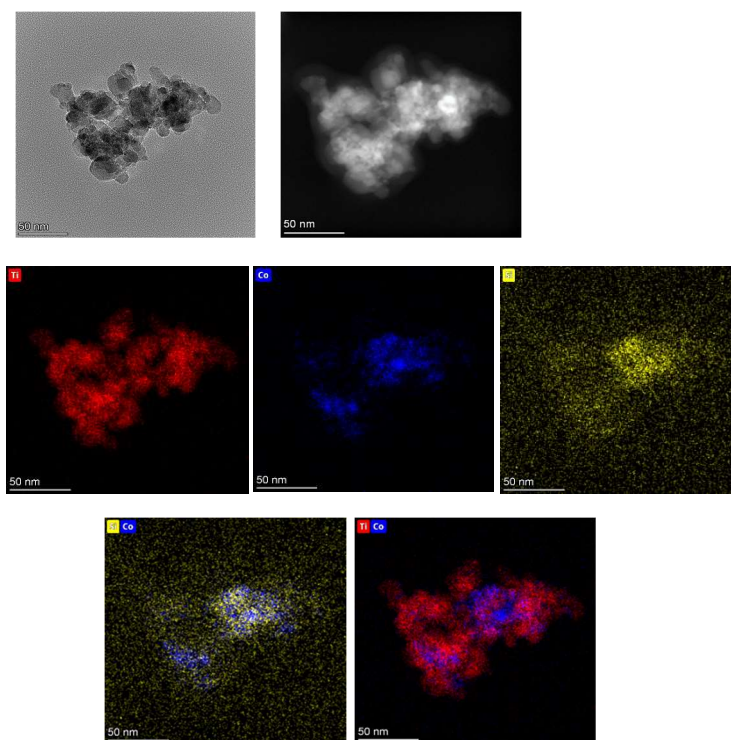


Figure 2. STEM HAADF images for Co/P90-F reduced at 400 °C post-reaction at 260 °C.

Acknowledgments

Authors acknowledge the financial support through grant PID2020-119946RB-I00 funded by MCIN/AEI/10.13039/501100011033 and, as appropriate, by “ERDF A way of making Europe”, by the “European Union” or by the “European Union NextGenerationEU/PRTR”. We also thank support from Junta de Andalucía (Consejería de Economía y Conocimiento) through US-1263455 project.

ELIMINACIÓN DE ETILENO MEDIANTE ADSORCIÓN Y FOTOCATÁLISIS EMPLEANDO XEROGELES DE CARBONO DOPADOS CON HETEROÁTOMOS Y SUS COMPOSITOS CON SEMICONDUCTORES

**L.T. Pérez-Poyatos, S. Morales-Torres, L.M. Pastrana-Martínez,
F. J. Maldonado-Hódar**

*NanoTech – Nanomateriales y Tecnologías Químicas Sostenibles. Departamento de Química Inorgánica,
Facultad de Ciencias, Universidad de Granada, Avda. Fuente Nueva, s/n, 18071, Granada (España)*
lorenaperez@ugr.es

El etileno (C₂H₄) emitido por frutas y verduras actúa como una hormona gaseosa que juega un importante papel estimulando la maduración de los productos climatéricos. Incluso en bajas concentraciones puede producir la sobremaduración y el deterioro de estos alimentos, lo que conlleva enormes pérdidas económicas. Por ello, son transportados, almacenados y conservados en condiciones controladas. Junto a la refrigeración, la composición de la atmósfera de las cámaras debe mantener bajas concentraciones de O₂, CO₂ o etileno. Tradicionalmente, las empresas agroalimentarias emplean métodos como la oxidación química del etileno con KMnO₄. Sin embargo, se discute tanto la eficiencia como la seguridad alimentaria de la presencia de oxidantes químicos, por ejemplo, dentro de los embalajes de frutas. Por ello, es necesario el desarrollo de procesos alternativos, como nuevos materiales adsorbentes y catalizadores que permitan una alta eficiencia en las condiciones operatorias (baja presión y temperatura). En este trabajo se han sintetizado distintos xerogeles de carbono (XG) dopados con heteroátomos (O, N y S) y sus correspondientes *composites* con semiconductores (TiO₂) en distintos porcentajes, para analizar su eficiencia en la adsorción y la oxidación fotocatalítica del etileno en fase gas.

Materiales y métodos

La síntesis de los XG se realizó por métodos sol-gel, combinando monómeros orgánicos como el resorcinol, furfural, 2-pirrol-carboxaldehído y 2-tiofeno-carboxaldehído para la introducción de O, N y S, respectivamente, y HCl como catalizador de polimerización. El dopado con la fase TiO₂ se realiza a partir del correspondiente alcóxido con diferentes contenidos. Los geles obtenidos fueron carbonizados a 800 °C en atmósfera de N₂. La nomenclatura de las muestras indica el heteroátomo introducido (O, N o S) y su temperatura de carbonización (800 °C). Para los *composites*, se incluye además el semiconductor introducido y el porcentaje en el que este se encuentra. La caracterización de los adsorbentes/catalizadores se realizó mediante diferentes técnicas complementarias: XRD, adsorción física de N₂ y CO₂, TG, SEM y análisis elemental. La adsorción y foto-oxidación de C₂H₄ se llevó a cabo en reactores de lecho fijo utilizando una mezcla C₂H₄/aire con una concentración de 100 ppm y una lámpara de Hg de media presión. La conversión alcanzada se analizó por cromatografía de gases a partir del C₂H₄ transformado o adsorbido y del CO₂ formado.

Resultados y discusión

En la Figura 1a se observa la morfología del *composite* O-XG1-800-TiO₂-40% analizada por SEM, apreciándose una estructura basada en microesferas con un tamaño alrededor de 40 μm y de elevada porosidad, las cuales están recubiertas con una delgada y homogénea capa de TiO₂ en su superficie. En la Figura 1b se muestran los difractogramas de rayos-X de los *composites* xerogel de carbón/TiO₂. La estructura cristalina del TiO₂ muestra las distintas fases (rutilo, anatasa, brookita) predominando la fase anatasa fundamentalmente en el *composite* con mayor carga de TiO₂. En la Tabla 1, se recogen las propiedades texturales de los materiales de carbono analizadas por fisisorción de N₂ a -196 °C, así como

su contenido en C, O, S y N obtenido a partir de análisis elemental. Se observa un alto grado de funcionalización con heteroátomos en todos los casos. Además, los distintos monómeros conllevan cambios significativos en la distribución del tamaño de poro. El furfural favorece grandes volúmenes de microporos (W_0), el 2-pirrol-carboxaldehído por el contrario incrementa los macroporos pero reduce la microporosidad y con ello la S_{BET} , el 2-tiofeno-carboxaldehído presenta un comportamiento intermedio, generando mesoporos más estrechos que los obtenidos con el furfural, lo que compensa en términos de S_{BET} la disminución de microporosidad.

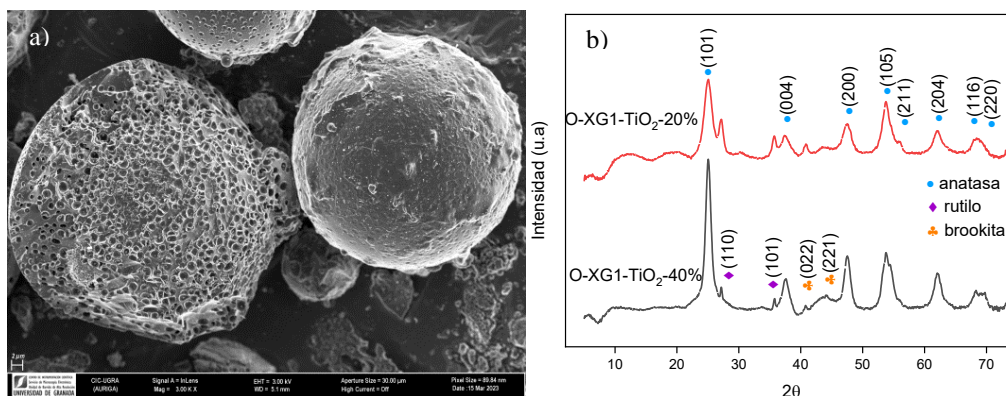


Figura 1. a) Imagen de SEM de O-XG1-800-TiO₂-40% y b) difractogramas de XRD de los *composites* gel de carbón/TiO₂ en diversos porcentajes.

Tabla 1. Propiedades texturales y composición química de los materiales sintetizados.

Material	S_{BET} (m ² /g)	d_{poro} (nm)	W_0 (cm ³ /g)	S (%)	N (%)	O (%)	C (%)
O-XG1-800	490	18	0.39	-	-	13.1	81.6
S-XG1-800	495	10	0.25	4.4	-	28.2	67.3
N-XG1-800	254	88	0.16	-	6.4	9.7	83.5

La diferente porosidad de los materiales provocaron un distinto comportamiento como adsorbentes de etileno. Por otro lado, la actividad fotocatalítica de los *composites* se evaluó para la eliminación de etileno en fase gas y con radiación UV-Visible. En la Figura 2, se muestra la evolución de la concentración de CO₂ formada a partir de la oxidación del etileno usando los *composites* dopados con furfural. La actividad aumenta con el contenido en TiO₂, mostrando que el soporte evita un crecimiento excesivo de los cristales de anatasa, incluso a altos grados de recubrimiento.

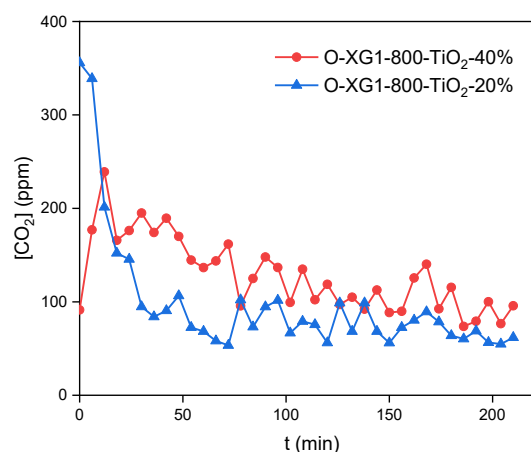


Figura 2. Formación de CO₂ con los *composites* O-XG1-800-TiO₂-40% y O-XG1-800-TiO₂-20%.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado por los Proyectos ref. PID2021-126579OB-C32 y ref. PCI2020-112045 del MCIN/AEI/10.13039/501100011033/FEDER “Una manera de hacer Europa” y por European Union Next Generation EU/PRTR como parte del Programa Prima (Proyecto Nano4Fresh). L.M.P-M. (RYC-2016-19347) y S.M.-T. (RYC-2019-026634-I) agradecen al MCIN/AEI/10.13039/501100011033 y FSE “El FSE invierte en tu futuro” sus contratos Ramón y Cajal.

DYNAMIC STUDY OF THE INFLUENCE OF MORPHOLOGY ON Pd/CeO₂ CATALYSTS FOR METHANOL DECOMPOSITION

L.A. Luque-Álvarez¹, A. Núñez-Carballo¹, B. Lacroix², L.F. Bobadilla¹, L. Pastor-Pérez¹, M.A. Centeno¹, J.A. Odriozola¹

¹Department of Inorganic Chemistry and Institute of Materials Science of Seville (CSIC – University of Seville), Av. Américo Vespucio 49, 41092 Seville, Spain

²Department of Applied Physics, Escuela Politécnica Superior (EPS - US), C/ Virgen de África 7, 41011 Seville, Spain
llalvarez@us.es

Methanol is a useful energy carrier that can be employed directly as a fuel or indirectly as a hydrogen storage material, representing a valuable compound in the shift towards achieving a transition to clean energy. In this sense, the direct decomposition reaction of methanol to produce hydrogen ($\text{CH}_3\text{OH} \rightleftharpoons 2\text{H}_2 + \text{CO}$) represents an alternative to methane steam reforming with advantages such as the removal of the need for a heat/steam source, resulting in lowered operational and infrastructure expenses. As the need to find viable replacements for fossil fuels becomes more urgent due to economic and environmental issues, methanol stands out as a highly advantageous option. This versatile chemical feedstock can be sourced from various sources, including biomass, making it a key contender in the search for sustainable energy solutions.

In this work different-shaped CeO₂ including nano-rods, nano-octahedrons, and nano-cubes morphologies were studied to identify which are the most important factors controlling the catalytic activity of Pd/CeO₂ nanocomposites in the decomposition of methanol. By using a combination of microscopic and spectroscopic techniques we have fully concluded that the octahedral morphology primarily exposes the (111) planes giving them the most crystalline and the lowest concentration of crystallographic defects while the other morphologies expose the (100) and (110) planes and more structural defects. These observations indicate that the (111) planes of the ceria decrease the exposure of the Pd active sites and reduce the concentration of crystalline defects, decreasing the catalytic activity in methanol decomposition.

In order to elucidate the reaction path, *operando* DRIFTS studies of methanol decomposition were performed. Herein, methanol is dissociatively adsorbed forming methoxide species which subsequently dehydrogenate to give formate species that decompose to hydrogen and CO following this sequential path. In other route, methanol is dehydrogenated through the C-H bond forming species of the hydroxymethyl (CH₂OH) type that evolves forming formaldehyde (CH₂O) and formyl (HCO) that finally decomposes into hydrogen and CO. Both pathways are favored in Pd/CeO₂-HS, Pd/CeO₂-rods and Pd/CeO₂-cubes samples and their high catalytic activity can be explained by their higher specific surface area and higher number of exposed hydroxyl groups in their surface. By contrast, the obtained results clearly show that the octahedral morphology decreases the reaction pathway via formate (O-H bond scission) due to the low concentration of hydroxyls exposed on the surface and stabilizes the formation of hydroxymethyl species on the second pathway (C-H bond scission). This demonstrates that support morphology influences the catalytic activity resulting that (110) planes in ceria are much more active than (111) planes and evidencing the lower catalytic activity of octahedrons morphology in the reaction.

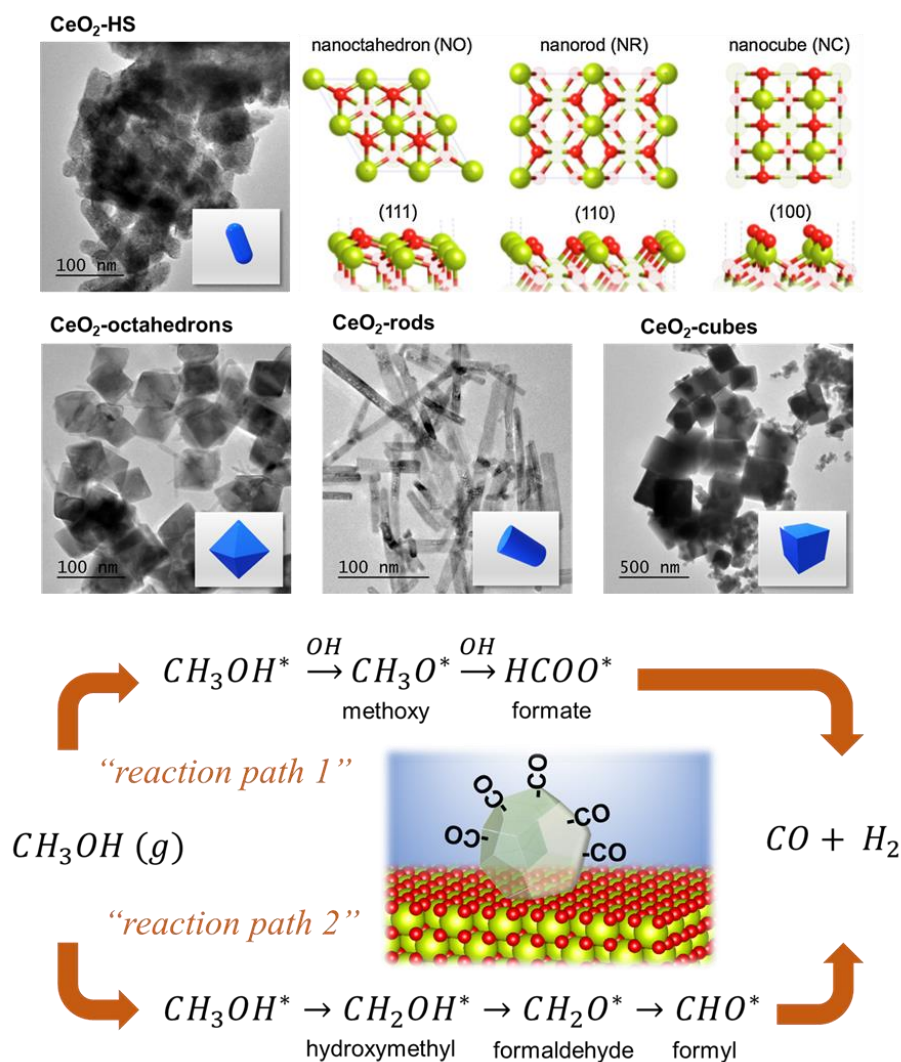


Figure 1. HRTEM micrographs of the prepared solids with different morphologies (top), and reaction pathways proposed for methanol decomposition over Pd/CeO₂ catalysts with different morphologies.

Acknowledgments

Authors thanks VI-PPITUS (University of Sevilla) for Ligia's current predoctoral contract and Spanish Ministerio de Ciencia e Innovación through the project SMART-FTS (PID2021-126876OB-I00)

References

- [1] M. Capdevila-Cortada, G. Vilé, D. Teschner, J. Pérez-Ramírez, and N. López, "Reactivity descriptors for ceria in catalysis," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 197, pp. 299–312, Nov. 2016, doi: 10.1016/j.apcatb.2016.02.035.
- [2] C. Yang *et al.*, "Surface Faceting and Reconstruction of Ceria Nanoparticles," *Angew. Chemie Int. Ed.*, vol. 56, no. 1, pp. 375–379, Jan. 2017, doi: 10.1002/ANIE.201609179.
- [3] S. Wang *et al.*, "Morphology control of ceria nanocrystals for catalytic conversion of CO₂ with methanol," *Nanoscale*, vol. 5, p. 5582, 2013, doi: 10.1039/c3nr00831b.

CONVERSIÓN DIRECTA DE GLUCOSA A HMF UTILIZANDO METAL-ORGANIC FRAMEWORKS Y ÁCIDOS POLIOXOMETALATOS

M. Lara-Serrano¹, S. Morales-dela Rosa¹, J.M. Campos-Martin¹, V.K. Abdelkader-Fernández², L. Cunha-Silva² and S.S. Balula²

¹Grupo de Energía y Química Sostenible (EQS), Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC, c/Marie Curie, 2 Cantoblanco, 28049, Madrid, España.

²REQUIMTE/LAQV, Departamento de Química e Bioquímica, Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, Rua do Campo Alegre, 4169-007 Porto, Portugal.
m.lara.serrano@csic.es

El 5-hidroximetilfurfural (HMF) es una molécula precursora de una amplia gama de productos de alto valor añadido a nivel industrial. [1] Su obtención puede llevarse a cabo de forma eficiente mediante la deshidratación de fructosa utilizando catalizadores ácidos de tipo Brønsted, sin embargo, la fructosa no es abundante. Por ello, para este trabajo se ha escogido como producto de partida a la glucosa, por ser la hexosa más abundante contenida en la biomasa lignocelulósica en forma de celulosa. Sin embargo, para producir HMF a partir de glucosa se requerirán de dos catalizadores diferentes: un catalizador de tipo Lewis [2] para la isomerización de la glucosa a fructosa y un catalizador de tipo Brønsted para la deshidratación de la fructosa y la obtención de HMF. Como catalizador de tipo Lewis, se han escogido los Metal Organic-Frameworks (MOF) y como catalizador de tipo Brønsted los polioxometatos (POM) ya que son respectivamente activos para cada reacción. [3]

El estudio de esta reacción se llevará a cabo de dos formas: en la primera, los catalizadores MOF utilizados (MIL-101(Cr), MIL-53(Cr), MIL-53(Al), MIL-100(Fe) y CuBTC) serán añadidos junto con el POM (ácido silicowolfrámico (H₄SiW₁₂O₄₀)) por separado (MOF+POM) y en la segunda, el POM se encapsula en los diferentes MOF (POM@MOF). [4] Las reacciones se realizaron en reactores de tanque agitado con una solución de glucosa al 1 % (0.05 g) en 5 mL de GVL-10%H₂O con la cantidad adecuada de catalizadores. [3] Las reacciones se llevaron a cabo a 140 °C durante diferentes tiempos de reacción (15, 30, 60, 120, 240, 360 y 480 min) y se analizaron por HPLC.

Los estudios de caracterización por ATR-FTIR, DRX e ICP-OES de los POM@MOF muestran la incorporación HSiW. Se detectaron picos en los espectros IR del HSiW, así como la presencia del wolframio en el análisis químico (ICP-OES).

Se estudiaron los rendimientos de HMF frente al tiempo para los dos estudios de reacción (MOF+POM y POM@MOF), ambos se muestran en la Figura 1 y Figura 2 respectivamente. En ambos casos se observó la formación de 5-HMF con unos perfiles de rendimientos similares, aunque con algunas ligeras mejoras para los POM@MOF excepto para el HSiW@FeBTC que es similar en los dos perfiles. Los MOFs con metales de Cr y Al fueron los que presentaron mejor actividad catalítica independiente de la forma de adición de los componentes del catalizador en la reacción. Con los cuales, se alcanzó un rendimiento de un 40 % después de 480 min de reacción. Sin embargo, las otras combinaciones de los diferentes catalizadores presentan un rendimiento que no superan en ningún caso el 20 %, con estabilización desde tiempos cortos independientemente del método estudiado.

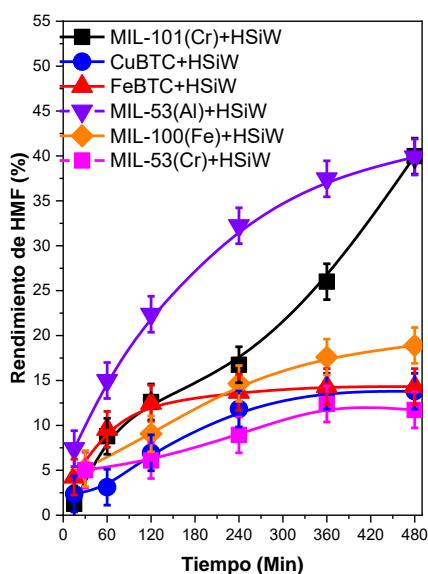


Figura 1. Rendimiento de HMF para catalizadores añadidos de forma separada (MOF+POM).

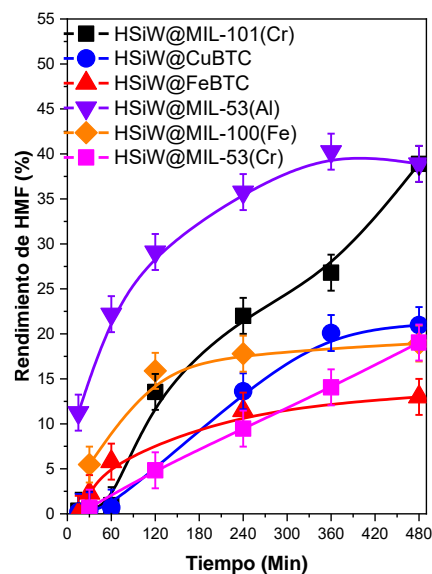


Figura 2. Rendimiento de HMF para catalizadores POM@MOF sintetizados.

A continuación, se realizó el estudio de recuperación y reutilización de estos catalizadores. La actividad, y sobre todo la formación del HMF de los catalizadores recuperados de los POM+MOF y HSiW@MIL-53(Al) fueron muy bajas, el análisis químico de la muestra recuperada indicó una pérdida casi total de POM de los catalizadores. El mejor resultado de reutilización se obtuvo con el catalizador HSiW@MIL-101(Cr), pudiéndose reutilizar hasta seis veces, sin embargo, se observó que en las reutilizaciones se produce una disminución de obtención de HMF y un aumento de rendimiento de fructosa, esto es debido a una pérdida de HSiW desde el primer uso como mostraron los resultados de análisis químico, ATR y DRX.

Referencias

- [1] B.M. Matsagar, C. Van Nguyen, M.S.A. Hossain, M.T. Islam, Y. Yamauchi, P.L. Dhepe, K.C.W. Wu, Glucose isomerization catalyzed by bone char and the selective production of 5-hydroxymethylfurfural in aqueous media, *Sustain. Energy Fuels*. 2 (2018) 2148–2153. <https://doi.org/10.1039/c8se00339d>.
- [2] H. Furukawa, K.E. Cordova, M. O’Keeffe, O.M. Yaghi, The Chemistry and Applications of Metal-Organic Frameworks, *Science* (80). 341 (2013) 1230444. <https://doi.org/10.1126/science.1230444>.
- [3] M. Lara-Serrano, S. Morales-delaRosa, J.M. Campos-Martin, V.K. Abdelkader-Fernández, L. Cunha-Silva, S.S. Balula, One-Pot Conversion of Glucose into 5-Hydroxymethylfurfural using MOFs and Brønsted-Acid Tandem Catalysts, *Adv. Sustain. Syst.* n/a (2022) 2100444. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/adsu.202100444>.
- [4] S. Ribeiro, A.D.S.S. Barbosa, A.C. Gomes, M. Pillinger, I.S. Gonçalves, L. Cunha-Silva, S.S. Balula, Catalytic oxidative desulfurization systems based on Keggin phosphotungstate and metal-organic framework MIL-101, *Fuel Process. Technol.* 116 (2013) 350–357. <https://doi.org/10.1016/J.FUPROC.2013.07.011>.

ESTUDIO DEL AUTO-REFORMADO DE BIOGÁS (CO₂+H₂O) EN PRESENCIA DE AZUFRE

**S. Molina-Ramírez¹, E. Poggio-Fraccari^{1,2}, F. Mariño², M. Cortés-Reyes¹
C. Herrera¹, M.A. Larrubia¹, L.J. Alemany¹**

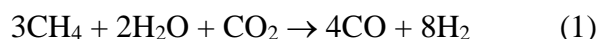
¹*Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ciencias, Universidad de Málaga, Málaga, España.*

²*Instituto de Tecnologías del Hidrogeno y Energías Sostenibles ITHES (UBA-CONICET), Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería, Universidad de Buenos Aires, Buenos Aires, Argentina.*

eduardopf@uma.es

1. Introducción

El reformado del Gas Natural es una tecnología madura, pero la necesidad de alcanzar un desarrollo sostenible obliga a estudiar una gran variedad de recursos alternativos como el biogás. Esta mezcla de gases, CH₄, CO₂ y H₂O, puede ser procesada catalíticamente para obtener H₂ o gas de síntesis. No obstante, la aplicación de esta tecnología alternativa posee dos grandes obstáculos. El primero es la cantidad apreciable de CO₂ presente en la mezcla; como consecuencia, se puede pensar en la reacción de bi-reformado, empleando el CO₂ de la mezcla y una alimentación adicional de vapor de agua, Ec. (1). La segunda dificultad es la presencia de compuestos de azufre como H₂S, CH₄S, (CH₃)₂S, venenos usuales para los catalizadores, situación que puede ser superada empleando un catalizador con elevada tolerancia al azufre. Este trabajo se enfoca en el desarrollo de un catalizador multimetalico a base de Ni y Ce, con Rh y Sn como elementos promotores, soportada sobre una alúmina de elevada área superficial para el análisis del auto-reformado de biogás en presencia de azufre.



2. Experimental

El catalizador, Ni-Ce-(Rh-Sn)/Al₂O₃, fue sintetizado mediante impregnación de una solución de los precursores en la alúmina en polvo, secado durante una noche a 90 °C, calcinado y activado en H₂ a 700 °C. Fue caracterizado mediante DRX, XPS, HR-TEM y espectroscopía Raman. Las condiciones de reacción fueron: alimentación formada por 45% CH₄, 30% H₂O, 15% CO₂, 5% N₂, y 15 ó 50 ppm_w de azufre alimentado como (CH₃)₂S disuelto en el agua, GHSV= 3200 h⁻¹ [1].

3. Resultados y Discusión

El catalizador fue analizado en reacción en presencia de dos contenidos de azufre comprendidos dentro del rango usual hallado en el biogás proveniente de vertedero [2]. Adicionalmente, se estudió el comportamiento en ausencia de azufre a modo de comparación, Figura 1. Bajo estas condiciones limpias, el catalizador se mostró estable en el rango de tiempo analizado, alcanzando una conversión de metano aceptable de 58% (equilibrio termodinámico 68%) y observando la misma tendencia en la conversión de CO₂ con valores ligeramente inferiores. Adicionalmente, la relación molar H₂/CO fue cercana a la esperada debido a la alimentación (coincidente con la estequiométrica). Estos tres parámetros indican que, prácticamente, ocurre la reacción de reformado mixto sin una extensión apreciable de reacciones laterales, confirmado por el balance de carbón con un valor cercano a la unidad. El comportamiento del catalizador en presencia de la máxima cantidad de azufre alimentada (50 ppm_w) fue totalmente distinto, con valores de conversión en continuo decaimiento, indicando un claro efecto de envenenamiento del catalizador. Es

interesante destacar que la conversión de CO_2 disminuyó más rápidamente que la de CH_4 , indicando que el azufre afectó en mayor medida a los sitios empleados para la activación del CO_2 . Esta tendencia está en línea con la mayor relación molar H_2/CO observada, más similar a aquella propia de un reformado de metano con vapor, alcanzando el valor de 3/1. A su vez, el balance de carbón indicó la posible gasificación de parte del coque formado al final del experimento. Finalmente, el ensayo llevado a cabo en presencia de un menor contenido de azufre, 15 ppm_w de S, fue totalmente tolerado por el catalizador, mostrando un rendimiento estable similar a los ensayos realizados sin azufre. Una diferencia a considerar es la formación de coque debido a la descomposición de CH_4 reflejada en una mayor conversión y un balance de carbón inferior a la unidad. Sin embargo, ni la formación inicial de coque ni la cantidad de azufre alimentada condujeron a una desactivación notable del catalizador.

Los ensayos de caracterización posterior al estudio en reacción (mediante espectroscopia Raman y HR-TEM) probaron la presencia de coque amorfo y filamentos, con mayor presencia del segundo tipo cuando se alimentó 50 ppm_w, indicando que, posiblemente, el azufre además de bloquear sitios activos del catalizador pueda inducir la formación de filamentos de carbón.

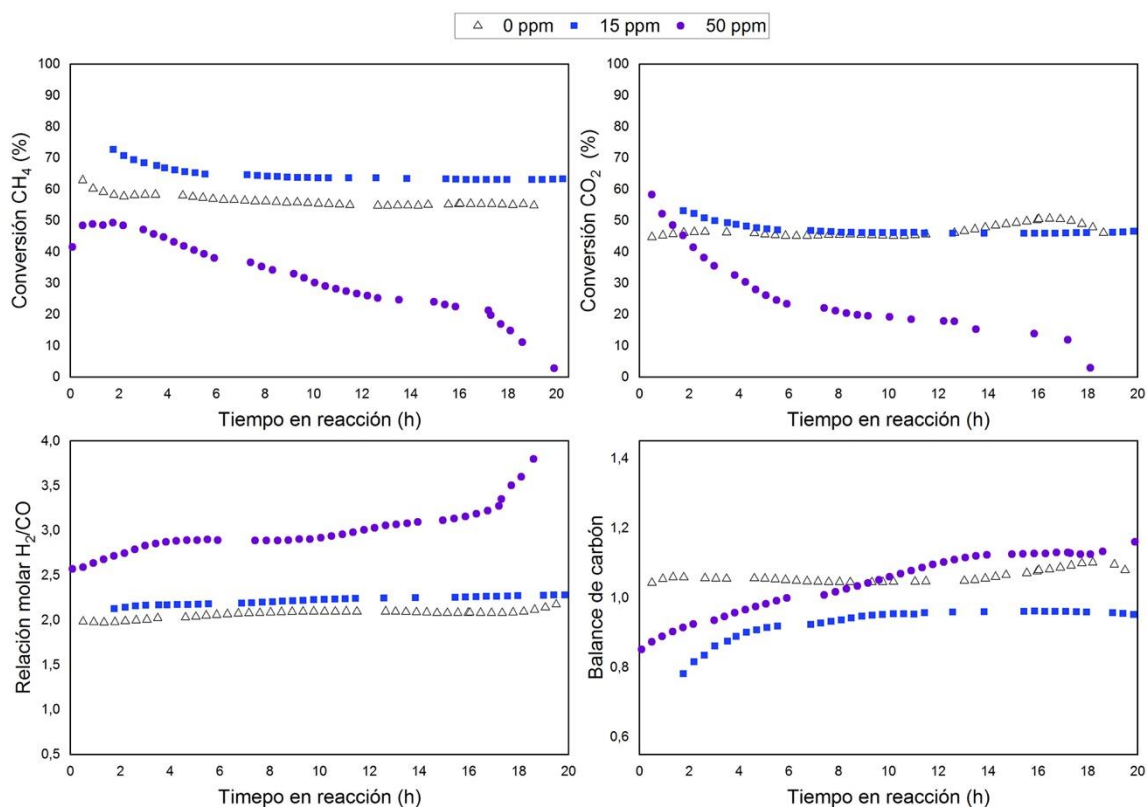


Figura 1. Resultados de actividad en 20 horas de reacción en presencia de azufre

4. Alcance

El catalizador multimetálico estudiado tuvo un comportamiento satisfactorio en presencia de 15 ppm de azufre, indicando que es posible emplearlo para la reacción de autorreformado de biogás compensado con vapor sin limpieza previa de la corriente gaseosa.

5. Referencias

- [1] E. Poggio-Fraccari et al. Chem. Eng. Tech. In press (2023)
- [2] S. Rasi et al. Energy 32 (2007) 1375-1380.

SIMULACIÓN DE LA METANACIÓN DE CO₂ Y BIOGÁS EN LECHO FIJO CON DISTINTAS CONFIGURACIONES DE ALIMENTACIÓN

P. Aragiés-Aldea, P. Durán, V. Mercader, E. Francés, J.Á. Peña, J. Herguido

Catalysis, Molecular Separations and Reactor Engineering Group (CREG), Aragon Institute of Engineering Research (I3A), Universidad de Zaragoza, c/ Mariano Esquillor, 3, 50018, Zaragoza, Spain
paragues@unizar.es

Introducción

El proceso *Power to Gas* (PtG o P2G) representa una posible vía para aminorar el aumento en las emisiones de gases de efecto invernadero (GEI). Se basa en el uso de excedentes energéticos de origen renovable para generar hidrógeno. Este se usa para la metanación de CO₂ produciendo un Gas Natural Sintético (SNG), disponible cuando no se pueda utilizar la energía de origen renovable.



La reacción de *Sabatier* (r. 1), en la que el metano se genera directamente como producto, presenta un mecanismo simultáneo de dos etapas, en serie-paralelo, en el que además de metano se genera monóxido de carbono -CO- como producto intermedio. En estudios previos del grupo de investigación se comprobó que la dosificación del CO₂ - entre la entrada habitual y varias laterales- con alimentación de forma convencional del H₂, lleva a mayores conversiones y selectividades a metano que en un reactor de lecho fijo convencional o con dosificación de hidrógeno [1]. Por otro lado, se ha comprobado experimentalmente que al procesar biogás (*‘biogas upgrading’*), la selectividad a CO alcanza un máximo frente a la conversión, tendiendo inesperadamente a ser nula cuando la conversión se aproxima a cero.

Experimental

El proceso reaccionante se simuló incluyendo las reacciones: de *Sabatier* (r.1), de *‘Reverse Water Gas Shift’* (RWGS) generadora de CO, y de metanación de CO generadora de CH₄. Se consideró reactor isotermo de flujo pistón, análogo al usado experimentalmente en [1], y reproduciendo las cinco configuraciones de alimentación de biogás esquematizadas en la Figura 1. Adicionalmente, se simularon las tres primeras (A, B y C) para la metanación de CO₂ (libre de CH₄). Se adoptaron ecuaciones de velocidad y parámetros cinéticos de bibliografía, obtenidas para un catalizador Ni/ZrO₂ [2]. La conversión de reactivos y la selectividad hacia ambos productos (CO y CH₄) se calculó usando un método *Runge-Kutta* de cuarto orden. Los parámetros de operación analizados fueron la temperatura *T* y la velocidad espacial *WHSV*.

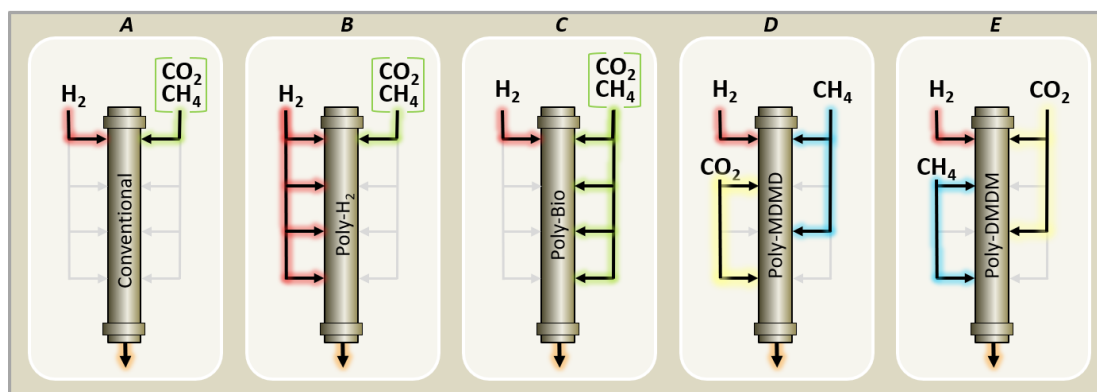


Figura 1. Modos de alimentación de los reactivos (biogás)

Resultados

La influencia de la temperatura T y velocidad espacial $WHSV$, se muestra en las Figuras 2 y 3. Los resultados de la simulación al analizar el efecto del parámetro $WHSV$, a T constante, confirman que independientemente de la configuración de alimentación utilizada, las selectividades hacia monóxido de carbono evolucionan del mismo modo que ocurría en los experimentos del estudio anterior [1]. Así, se aprecia cómo para una menor conversión del ‘reactivo en serie’ (CO_2) el proceso serie-paralelo conduce a mayores selectividades hacia el producto intermedio (CO), mientras que estas disminuyen a conversión elevada.

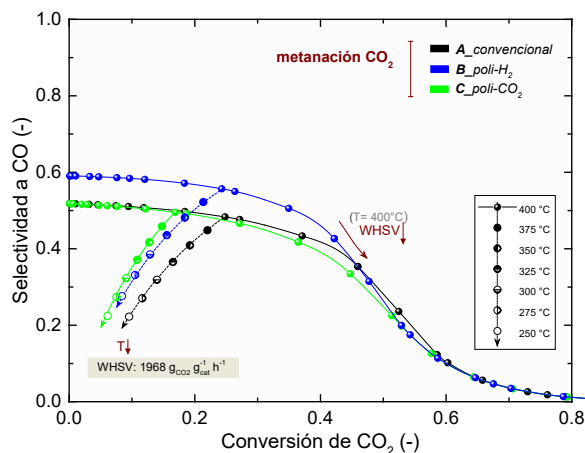


Figura 2. Selectividades hacia CO en función de los parámetros de operación (sin metano)

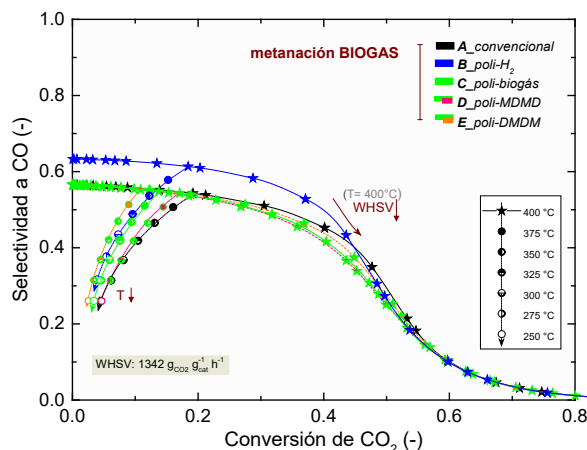


Figura 3. Selectividades hacia CO en función de los parámetros de operación (con metano)

El efecto de la temperatura a $WHSV$ constante, consiste en que al disminuir esta, la selectividad a CO disminuye. Esto se corresponde con lo hallado experimentalmente para el procesado de biogás en el tramo de bajas conversiones. No así a elevadas conversiones o en la metanación de CO_2 ; aspecto este, atribuible a los valores específicos de las energías de activación relativas de cada reacción del proceso según el catalizador utilizado.

Finalmente, la comparación de selectividades a CO a iso-conversión para las diferentes configuraciones de alimentación, confirma los resultados previos que establecían la desventaja de la distribución de H_2 (B) o de la alimentación convencional (A), en ese orden, frente a la distribución del CO_2 -Figura 2 (C)- o del biogás -Figura 3 (C, D, E)-, estas últimas más selectivas a la producción de CH_4 . Estas diferencias se minimizan a muy bajos valores de $WHSV$. Para ellos, el producto final (CH_4) está favorecido independientemente de la configuración de alimentación usada.

Conclusiones

La simulación del proceso de metanación con cinéticas de bibliografía, ha confirmado los efectos relativos de las diferentes configuraciones de alimentación distribuida en la selectividad del proceso. Este efecto puede representar una clara ventaja en el diseño/operación de reactores de metanación dentro de la estrategia PtG .

Referencias

- [1] Aragüés-Aldea, P., Sanz-Martínez, A., Durán, P., Francés, E., Peña, J. Á., and Herguido, J. (2022). Improving CO_2 methanation performance by distributed feeding in a Ni-Mn catalyst fixed bed reactor. *Fuel*, 321, 124075. doi: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.124075>
- [2] Choi, C., Khuenpetch, A., Zhang, W., Yasuda, S., Lin, Y., Machida, H., Takano, H., Izumiya, K., Kawajiri, Y., and Norinaga, K. (2021). Determination of Kinetic Parameters for CO_2 Methanation (Sabatier Reaction) over Ni/ZrO₂ at a Stoichiometric Feed-Gas Composition under Elevated Pressure. *Energy Fuels*, 35 (24), 20216–23. doi: <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.1c01534>

COPOLIMERIZACIÓN DE CO₂ Y ÓXIDO DE PROPILENO EN PRESENCIA DEL COMPLEJO BIDIMENSIONAL Co-Ni DMC: ESTUDIO CINÉTICO Y MECANÍSTICO

G. Penche¹, M. P. González-Marcos¹, J. R. González-Velasco¹, C. W. Vos², C. M. Kozak²

¹*Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ciencia y Tecnología, Universidad del País Vasco (UPV/EHU), 48940-Leioa, Bizkaia, España.*

²*Department of Chemistry, Memorial University of Newfoundland, St. John's, NL, Canada A1B 3X7.*

**mp.gonzalezmarcos@ehu.eus*

La copolimerización de CO₂ y óxido de propileno (OP) constituye una tecnología sostenible para la obtención de policarbonato de propileno (PPC), un polímetro termoplástico con un futuro muy prometedor; es transparente, completamente biodegradable, biocompatible, elástico y rígido. No obstante, sus propiedades son dependientes de su microestructura, peso molecular y composición. Son dichas propiedades, junto con el precio, las que determinarán si esta tecnología da el salto definitivo a la producción a gran escala o no.

El catalizador empleado tiene una influencia directa sobre ambos parámetros. Destaca el complejo bimetálico de cianuro (DMC, por sus siglas en inglés) de zinc y cobalto (Zn-Co DMC). Importantes empresas del sector químico, como BASF, Dow Chemical o Repsol, tienen patentes en explotación empleando dicho catalizador. No obstante, presenta severas desventajas que limitan su aplicabilidad: i) baja incorporación de CO₂, ii) elevada generación de subproductos cíclicos indeseados, iii) bajos pesos moleculares de los polímeros producidos y iv) tiempo de inducción. Por eso, la investigación en este campo se está dirigiendo hacia la búsqueda de complejos DMC alternativos. En esta línea, en un trabajo previo del grupo de investigación, se sintetizó, caracterizó y testó en la copolimerización de CO₂ y OP una serie de complejos DMC novedosos basados en el anión planar cuadrado tetracianoniquelato (M[Ni(CN)₄], M = Ni²⁺, Co²⁺, Fe²⁺, Mn²⁺), que confiere a los DMC una estructura bidimensional en capas. De entre todos, el compuesto Co[Ni(CN)₄] (Co-Ni DMC) demostró ser una alternativa viable al clásico catalizador Zn-Co DMC.

Este trabajo se presenta como una ampliación del anterior. El complejo Co-Ni DMC se sintetizó mediante un rápido y sencillo método de coprecipitación asistida por *tert*-butanol (TBA). Sus propiedades fisicoquímicas se analizaron en detalle mediante las técnicas de TGA-MS, DRX, FT-IR, Raman, UV-Vis, XPS, SEM, TEM, fisisorción de N₂ y NH₃-TPD. Se estudió su rendimiento catalítico en la reacción de copolimerización de CO₂ y OP bajo distintas condiciones de concentración del catalizador ([Cat.]), concentración de OP ([OP]), presión de CO₂ (P_{CO₂}) y temperatura. El producto de dicha copolimerización fue, en todos los casos, PPC no alternante libre de subproducto cíclico (**Figura 1.a**). Los contenidos en CO₂ y los pesos moleculares de dichos copolímeros se determinaron mediante ¹H-NMR y GPC, respectivamente. Todas las reacciones llevadas a cabo se monitorizaron mediante espectroscopia FT-IR *in situ* (**Figure 1.b**), por lo que se pudo determinar la influencia de los parámetros de reacción sobre la velocidad (**Figura 1.c**), y llegar a proponer una ecuación cinética (**Figura 1.d**). También se estudió la evolución de la composición y el peso molecular del PPC con la conversión de OP para unas condiciones de reacción dadas (**Figura 1.e**). Combinando toda la información extraída de los experimentos anteriores con un análisis de grupos terminales realizado mediante MALDI-TOF MS, se propuso un mecanismo de polimerización catiónico coordinativo de carácter monometálico e inmortal (sin reacciones de terminación) (**Figura 1.f**).

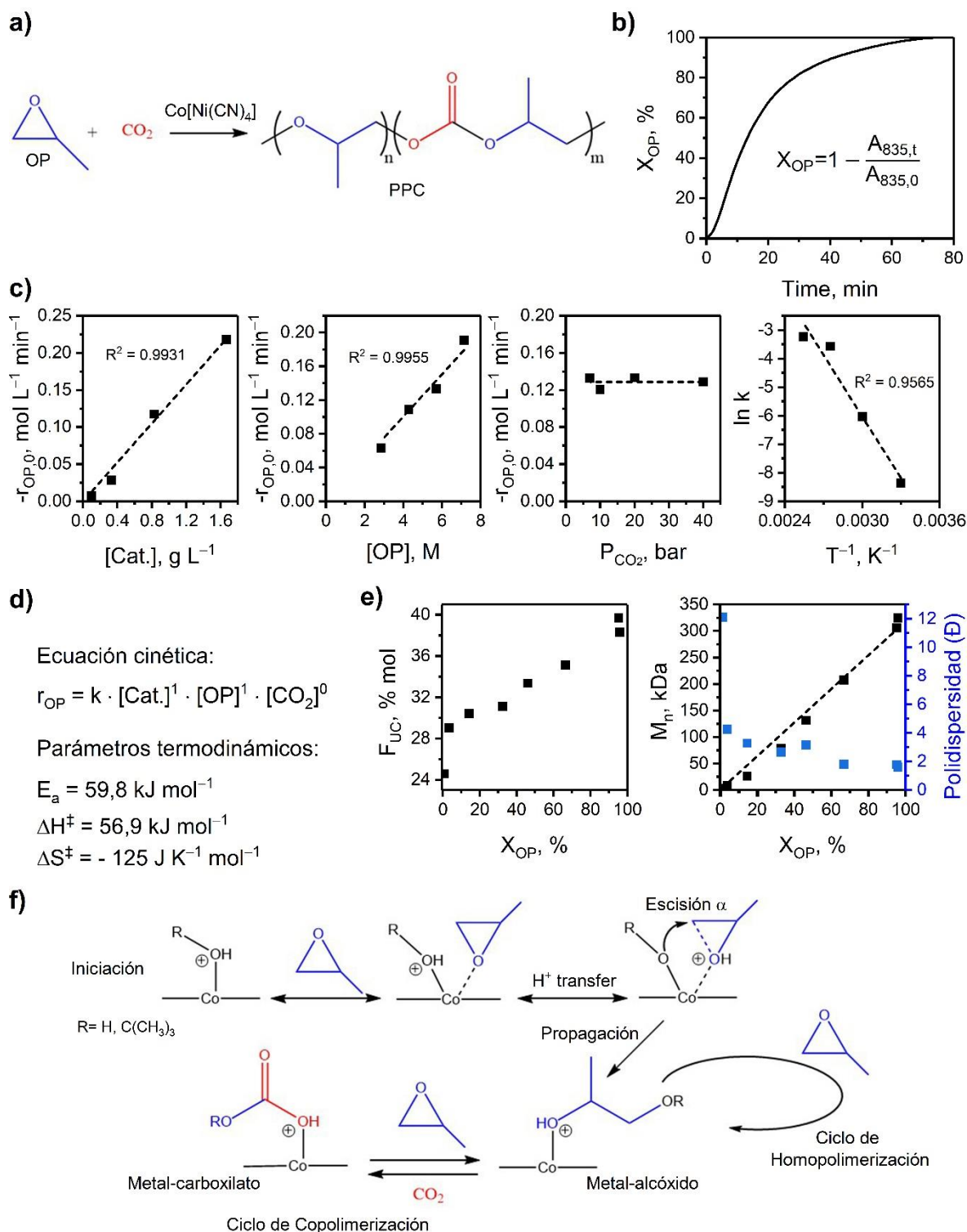


Figura 1. a) Esquema de reacción, b) curva típica de conversión de OP determinada mediante espectrometría FT-IR *in-situ* a partir de la Ley de Beer-Lambert, c) estudio cinético de la copolymerización de CO_2 y OP en presencia del complejo Co-Ni DMC, d) ecuación cinética y parámetros termodinámicos, e) evolución del contenido en unidades carbonato (F_{UC}) y distribución de pesos moleculares con la conversión de OP a 60°C y 20 bar de CO_2 y f) esquema del mecanismo de reacción determinado a partir de este estudio.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado por el Ministerio de Ciencia e Innovación (Proyecto PID2019-105960RB-C21 by MCIN/AEI/10.13039/501100011033), el Gobierno Vasco (Proyecto IT1509-2022) y la ayuda predoctoral (EP_2022_1_0020).

CINÉTICA DE LA METANACIÓN DE CO₂ SOBRE UN CATALIZADOR OBTENIDO A PARTIR DEL PRECURSOR 10% LaNiO₃/CeO₂

**J.A. Onrubia-Calvo, B. Pereda-Ayo, J.A. González-Marcos,
J.R. González-Velasco**

*Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ciencia y Tecnología, Universidad del País Vasco (UPV/EHU), barrio Sarriena s/n, Leioa, 48940, España
jonander.onrubia@ehu.eus*

Actualmente, la reacción de Sabatier ($\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$) es una alternativa prometedora para mitigar las emisiones de CO₂, principal gas de efecto invernadero, y simultáneamente almacenar energía renovable excedente en forma de vector energético (proceso “Power-to-Gas”). Si bien la fuerte exotermicidad de la metanación de CO₂ favorece termodinámicamente la reacción a bajas temperaturas, la hidrogenación completa de CO₂ a CH₄ (ganancia de 8 electrones) presenta limitaciones cinéticas en este rango de temperatura. Como consecuencia, se requiere de un catalizador activo para llevar a cabo este proceso a nivel industrial. Generalmente, estos catalizadores están compuestos por Ni como fase activa, soportado sobre Al₂O₃ o CeO₂ [1]. Sin embargo, los catalizadores basados en Ni preparados por métodos convencionales (impregnación, deposición, etc.), presentan habitualmente un tamaño de partícula heterogéneo y limitadas interacciones con el soporte, lo que reduce su estabilidad y favorece la desactivación por deposición por coque. Recientemente, se ha propuesto la exsolución de nanopartículas de Ni desde un óxido tipo perovskita (LaNiO₃) como una alternativa prometedora para mitigar estas limitaciones. Partiendo de este concepto novedoso, hemos desarrollado catalizadores a partir de precursores del tipo LaNiO₃/CeO₂, con actividad, selectividad y estabilidad superior a los catalizadores convencionales en la metanación de CO₂ [1]. Sin embargo, la cinética de reacción sobre estos catalizadores no está aún bien definida, a pesar de su importancia para el diseño del proceso a escala industrial. El objetivo del presente estudio es definir un mecanismo cinético, que describa la cinética de la reacción de metanación de CO₂ del catalizador obtenido a partir del precursor 10% LaNiO₃/CeO₂ en un amplio rango de condiciones de operación.

Experimental

El precursor perovskítico se preparó por el método combinado del ácido cítrico e impregnación húmeda previamente reportado [1]. Previamente, el CeO₂ se obtuvo por calcinación directa (500 °C, 4 h) del precursor Ce(NO₃)₃ · 6 H₂O (99,5%, Alfa Aesar). Finalmente, la formulación 10% LaNiO₃/CeO₂ se obtuvo por calcinación del gel precursor obtenido a 600 °C (4 h) en 5% O₂/He. Previamente al estudio cinético, el catalizador (1 g) fue activado a 550 °C (2 h) en 20% H₂/N₂, y estabilizado en una mezcla de CO₂:H₂:N₂ (1:4:1.25) durante 72 h. Posteriormente, el estudio cinético se realizó modificando las diferentes variables de operación en los intervalos especificados en la Tabla 1, obteniéndose datos cinéticos en 214 experimentos. Se empleó un reactor cilíndrico de lecho fijo (7 mm de diámetro interno) acoplado a un cromatógrafo de

Tabla 1. Condiciones de operación del estudio cinético llevado a cabo sobre el catalizador obtenido a partir del precursor 10% LaNiO₃/CeO₂.

Parámetro	Intervalo	Unidades
Caudal	200-1000	mL min ⁻¹
Presión	2-6	Bar
Tiempo espacial	3.1-24.9	g h mol ⁻¹
Temperatura	200-500	°C
P _{parcial} (CO ₂ , H ₂ , CH ₄ y H ₂ O)	0-1.8	bar

gases (Agilent, modelo HP7890B) para la medida de la composición del gas de salida. Finalmente, el ajuste y estimación de los diferentes parámetros cinéticos se realizó mediante los comandos *lsqcurvefit* y *fminsearch* del software MATLAB (versión R2014b).

Resultados y discusión

La discriminación de modelos se realizó en términos de desviación absoluta (D) y suma de cuadrados de los errores (SSE) entre la conversión de CO₂ predicha por el modelo frente a la experimental. Inicialmente, se hizo un ajuste preliminar de las ecuaciones mecanísticas desarrolladas para las 3 rutas convencionales: formilo, carbono y formiato [2, 3]. En este sentido, los SSE obtenidos para la ruta formilo, carbono y formiato han sido de 1,76; 1,21 y 0,98, respectivamente. El mejor ajuste observado para la ruta del formiato se corresponde con observaciones mediante técnicas *in situ* (FTIR y NAP-XPS), identificándose el formiato como intermedio principal de reacción, el cual se forma mediante adsorción asociativa del CO₂. Posteriormente, se establecieron diferentes alternativas de mejora del mecanismo a través de formiato. Observaciones mediante técnicas de caracterización, se ha establecido la participación de 2 centros activos diferenciados en el mecanismo (uno para la adsorción de CO₂ y otro de H₂). Por otro lado, en base al efecto inhibitorio observado para el CH₄ en los experimentos llevados a cabo con presiones parciales crecientes de este reactivo, se incluyó un término de resistencia en el denominador de la ecuación cinética. La ecuación cinética resultante proporcionó los datos de conversión de CO₂ calculada, cuyo ajuste con los experimentales resultó en el gráfico de paridad mostrado en la Figura 1, donde diferentes símbolos o colores identifican los experimentos realizados en diferentes condiciones de operación. Tal como se observa en este modelo, la mayoría de los puntos se mantienen con una desviación media menor a $\pm 10\%$, lo que indica un elevado grado de ajuste. No obstante, la menor precisión en la variación de la presión parcial de hidrógeno (P_{H₂}) permitiría aún mejoras en la descripción del modelo planteado.

En cualquier caso, los valores obtenidos para la energía de activación ($\approx 50 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), constante cinética ($4,3\text{-}29,1 \text{ mol (g}_{\text{cat}} \text{ h)}^{-1} \text{ bar}^{-1,5}$) y constantes de adsorción tienen el preciso sentido físico que confirma la validez del modelo.

En conclusión, la cinética de la metanación de CO₂ sobre el catalizador obtenido a partir del precursor 10% LaNiO₃/CeO₂ se puede predecir con un alto grado de precisión en un amplio intervalo de condiciones operacionales con la ecuación mecanística LHHW descriptiva del mecanismo del formiato sobre 2 centros activos, incluyendo adicionalmente un término de resistencia debido a la adsorción del CH₄.

Agradecimientos

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

Bibliografía

- [1] Onrubia-Calvo, J.A. et al. *Catalysis Science and Technology* **2021**, 11, 6065-6079.
- [2] Onrubia-Calvo, J.A. et al. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2022**, 61, 29, 10419-10435.
- [3] Onrubia-Calvo, J.A. et al. *Journal of CO₂ Utilization* **2022**, 59, 101888.

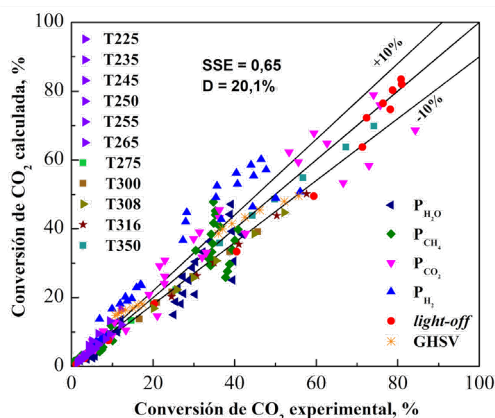


Figura 1. Gráfico de paridad para la ruta del formiato sobre 2 centros activos con término de resistencia del CH₄.

PRODUCCIÓN DE HMF A PARTIR DE FRUCTOSA EN AUSENCIA DE CENTROS ÁCIDOS PARA SU TRANSFORMACIÓN INTEGRADA EN FDCA

A. Bueno, N. Viar, J. Requies, I. Gandarias

*Escuela de Ingeniería de Bilbao (UPV/EHU). Departamento de Ingeniería Química y del Medio Ambiente.
ane.bueno@ehu.es*

En los últimos años, las emisiones de CO₂ de la producción química primaria han ascendido considerablemente, por lo que es totalmente necesario el desarrollo de diferentes tecnologías sostenibles para la producción de compuestos químicos de alto valor añadido. Una de las alternativas es el uso de la biomasa como materia prima; ya que esta es la única fuente de carbono capaz de reemplazar los compuestos de la refinería petroquímica tradicional. Este trabajo se centra, precisamente, en la transformación de la fructosa en 5- hidroximetilfurfural (HMF), con la intención de posteriormente convertir este último en ácido 2,5-furandicarboxílico (FDCA), un compuesto prometedor para producir furanoato de polietileno (PEF) para reemplazar el tereftalato de polietileno de origen fósil.

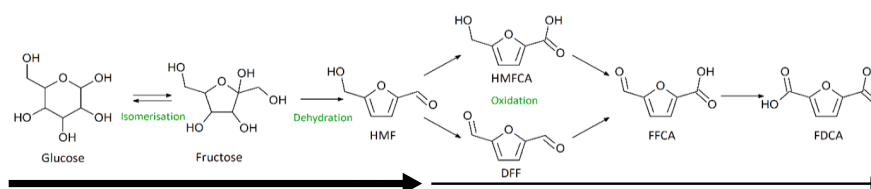


Figura 1. Mecanismo de reacción.

El principal objetivo de esta investigación es obtener la mayor conversión de la fructosa, maximizando la selectividad a HMF, bajo unas condiciones de operación que permitan una producción integrada posterior a FDCA (ver Figura 1). El agua es necesaria para la producción de HMF, ya que la solubilidad de la fructosa en los disolventes orgánicos es más baja que en el agua. No obstante, en medio acuoso el HMF producido no es estable debido a que sufre rehidratación-descomposición a diferentes ácidos como el levulínico y fórmico, pudiendo generarse también huminas insolubles. Por lo tanto, se propone estudiar diversos disolventes orgánicos para extraer el HMF de la fase acuosa y minimizar los subproductos no deseados. Además, la oxidación de HMF a FDCA es eficiente solo en presencia de agua [1], por lo que, el sistema bifásico formado por la fase orgánica y la fase acuosa puede emplearse de forma integrada en las dos etapas. Los estudios realizados hasta ahora hacen uso de ácidos minerales que actúan como catalizadores [2], en esta investigación en vez de utilizar catalizadores homogéneos, se emplean sales con objetivo de conseguir efectos similares.

Inicialmente, se estudió la producción de HMF en diferentes mezclas agua-disolvente orgánico (metil-isobutil-cetona (MIBK), gamma valerolactona (GVL) y 1-butanol), manteniendo las demás variables constantes (**Figura 2.A**). En la Figura 2 se observan rendimientos elevados a HMF con la adición de cloruro sódico (NaCl), maximizándose con el disolvente orgánico MIBK, obteniéndose rendimientos a HMF del 79,2 %, con una conversión de fructosa del 99,8 %. El experimento se realiza a 170 °C en 70 minutos de reacción, con agitación de 700 rpm y la relación disolvente/H₂O es de 3:1 en volumen. Con la intención de optimizar la selectividad del HMF se varía el tiempo de reacción (**Figura 2.B**) y se obtuvieron rendimientos a HMF del 83,0 %, con una conversión de fructosa del 99,6 % a un tiempo de reacción de 40 minutos, tiempo que se empleará en las reacciones posteriores.

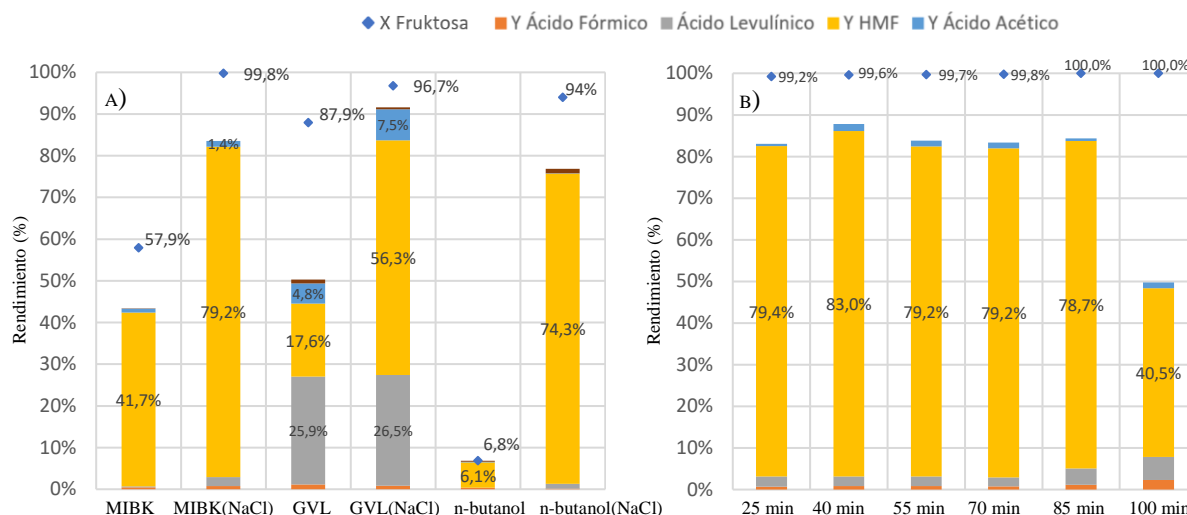


Figura 2. Condiciones de operación en ambos experimentos: T = 170 °C, 700 rpm, 20 wt.% NaCl, 0,067 g/ml fructosa, 20 bar (N₂), relación disolvente/H₂O 3/1 (v/v). A) Efecto de disolventes orgánicos en 70 minutos de reacción; B) Efecto del tiempo en MIBK/H₂O 3/1 (v/v) con 20 wt.% NaCl.

La adición de la sal tiene un efecto favorable respecto al rendimiento de HMF, ya que esta extrae el HMF del agua a la fase orgánica, consiguiendo un coeficiente de reparto de $K = 6.4$. Por otro lado, se observan aumentos significativos en la actividad para la deshidratación de fructosa a HMF catalizada por el NaCl. Para comprender el efecto del cloruro de sodio en la reacción se estudian diferentes sales (**Figura 3**). Se prueba efecto del cloruro de potasio (KCl) para ver el efecto del cloro, siendo esta una sal neutra como el cloruro sódico. Asimismo, se emplea otra sal neutra, como es el nitrato de sodio (NaNO₃), para ver el efecto del sodio. Se emplean el bicarbonato de sodio (NaHCO₃) y el carbonato de sodio (Na₂CO₃) para estudiar el efecto del sodio junto a un anión básico; y el bisulfato de sodio (NaHSO₃) para comprender el efecto que puede causar una sal ácida.

Analizando los resultados, se determina que con todas las sales se obtiene una conversión cercana al 100 %. Sin embargo, en el caso del NaCl se consiguen rendimientos notablemente más altos, por ello, se concluye que los iones de cloruro aumentan la selectividad de HMF. Esto podría deberse a que los iones no promueven la posterior activación del enlace C-C que controla la conversión de HMF en ácido levulínico [2].

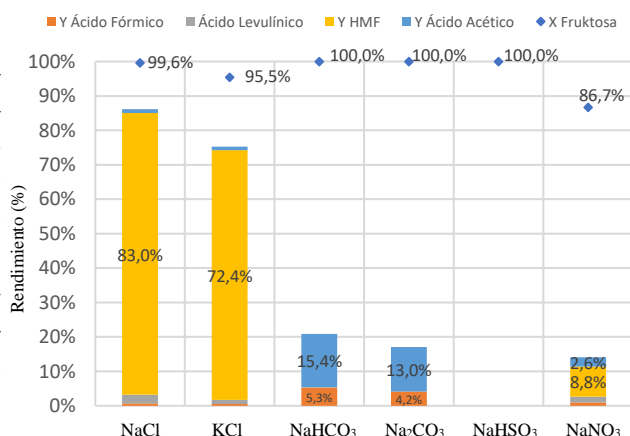


Figura 3. Condiciones operación: T = 170 °C, 700 rpm, 20 wt.% sal, 0,067 g/ml fructosa, 20 bar (N₂), relación MIBK/H₂O 3/1 (v/v). Efecto de las sales.

- Liguori, F.; Barbaro, P.; Calisi, N. Continuous-Flow Oxidation of HMF to FDCA by Resin-Supported Platinum Catalysts in Neat Water. *ChemSusChem* **2019**, *12*, 2558–2563, doi:10.1002/cssc.201900833.
- Mellmer, M.A.; Sanpitakseree, C.; Demir, B.; Ma, K.; Elliott, W.A.; Bai, P.; Johnson, R.L.; Walker, T.W.; Shanks, B.H.; Rioux, R.M.; et al. Effects of Chloride Ions in Acid-Catalyzed Biomass Dehydration Reactions in Polar Aprotic Solvents. *Nat. Commun.* **2019**, *10*, 1–10, doi:10.1038/s41467-019-09090-4.

VALIDACIÓN EXPERIMENTAL DE LA SIMULACIÓN DEL PROCESO HTL CATALÍTICO ASISTIDO

**S. Essounani¹, C.A. Moreira-Mendoza^{1,2}, S. Molina-Ramírez¹, M. Cortés-Reyes¹,
C. Herrera¹, M.A. Larrubia¹, L.J. Alemany¹**

¹Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ciencias, Universidad de Málaga 29071, España.

²Facultad de Ciencias Matemática, Física y Química. Universidad Técnica de Manabí. Ecuador.

sofiaess@uma.es, lujjo@uma.es

Actualmente, se estudian alternativas catalíticas para la mejora de los biocrudos. En este contexto, el proceso de licuefacción hidrotermal (HTL), se presenta como una vía de obtención de biocombustibles mejorados mediante la despolimerización a alta temperatura de residuos biomásicos. La licuefacción hidrotermal catalítica asistida es una tecnología innovadora en la que se combina el proceso de hidrolícuación directa con la hidrogenación del biocrudo mediante el H₂ generado *in situ* por reformado catalítico en fase líquida (APR) de un alcohol de cadena corta adicionado.

En este trabajo se presentan los resultados de los ensayos del proceso de hidrolícuación directa (HTL-D) e hidrolícuación catalítica empleando un catalizador (HTL-CA) Ni (9 át/nm²)-Pt (0.09 át/nm²) soportado en pellets de alúmina de 1/8" (*Alfa Aesar*) y como dador de hidrógeno una disolución al 3 % (w/w) de glicerina.

Los experimentos se realizaron en un reactor a presión Parr 4842 de 600 cm³, con control de temperatura, en el que el catalizador se aloja en una cesta próxima al sistema de agitación, cuya velocidad se fijó en 600 rpm, en condiciones de agua subcrítica: temperatura de 280 °C y una relación biomasa:agua de 1:4 y 60 min de tiempo de reacción, seleccionando como biomasa semillas trituradas de *Yellow Horn* parcialmente desgrasadas.

Se estableció un análisis comparativo de los resultados experimentales con los de simulación en *Aspen Plus*® considerando un esquema y un diagrama de flujo como el que se muestra en la Figura 1.

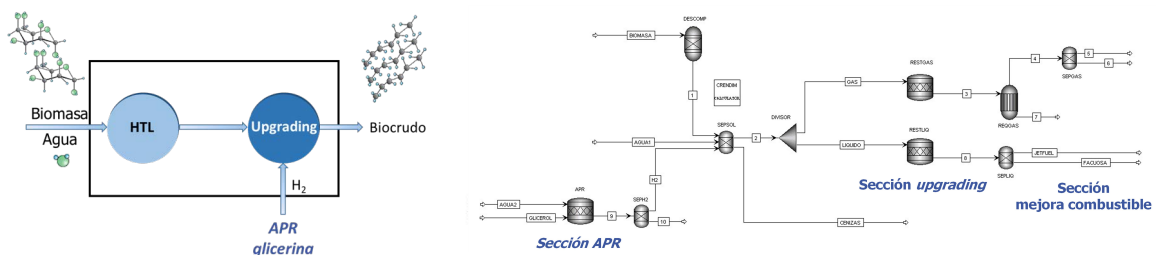


Figura 1. Planteamiento y diagrama de flujo del proceso HTL mediante *Aspen Plus*®.

Se comparan los datos de composición y conversión registrados experimentalmente mediante el proceso HTL-CA en una única etapa con los del proceso combinado en dos etapas por simulación de HTL-Directo+*Upgrading* catalítico considerando reacciones de hidrogenación y desoxigenación por acoplamiento de una unidad APR de glicerina en la que se genera el hidrógeno requerido.

El diagrama de Van Krevelen de los resultados obtenidos mediante simulación y experimentales cuando se emplean semillas de *Yellow Horn* parcialmente desgrasadas aparecen en la Figura 3. La biomasa de partida presenta una relación O/C=0.33 y H/C=1.83, y tras el proceso de hidrolícuación directa en simulación se obtiene un biocrudo con O/C y H/C de 0.21 y 1.66, respectivamente; lo que significa una conversión de compuestos oxigenados del 42.7 %. Para el proceso combinado en dos etapas se registró una mejora de la conversión del 90.2 %.

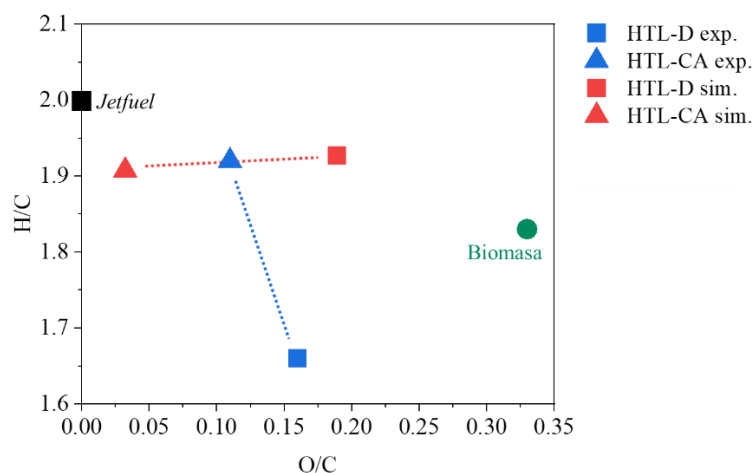


Figura 2. Diagrama de Van Krevelen de la biomasa de partida y de los biocrudos obtenidos mediante los procesos HTL-D y HTL-CA.

Se registra cierta desviación entre los datos de conversión, experimental del 67.7 % y simulado 90.2 %, dado que las relaciones O/C y H/C para la simulación se obtienen a partir de los datos de distribución de productos del biocrudo y los resultados experimentales fueron calculados a partir del análisis elemental.

El proceso de licuefacción hidrotermal catalítica asistida permite la conversión de biomasa de distinto origen en biocrudos mejorados con una composición próxima a la de un combustible de aviación convencional o para el coprocesado en unidades FCC.

Agradecimientos

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

HIGHLY DISPERSED CERIA OVER Au/YSZ AND Au/TiO₂ SURFACES IMPROVING CO-PROX PERFORMANCE

R. Manzorro¹, J.M. Montes-Monroy¹, C. Mora¹, D. Goma-Jiménez¹, S. Trasobares¹, A. Martínez-Arias², M.A. Cauqui¹, A.B. Hungría¹, J.J. Calvino¹, J.A. Pérez-Omil¹.

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

²*Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC, C/Marie Curie, Campus Cantoblanco, 28049 Madrid, Spain*
ramon.manzorro@gm.uca.es

Hydrogen production has aroused during the last decade a huge interest given the unavoidable depletion of conventional fossil fuels. Its massive use as renewable, environmentally friendly source of energy is directly related to proton exchange membrane fuel cells (PEMFC) technology[1]. To date, the hydrogen required to feed these cells is coming mostly from steam reforming of natural gas and partial oxidation of hydrocarbons, yielding a high degree of impurities in the resulting hydrogen gas flow. This contamination, mainly consisting of CO, damages the PEMFC poisoning the Pt/C catalyst at the anode electrode, which limits a wider application. In consequence, supplying high purity hydrogen to PEMFC is still a main challenge to overcome. The purification of the H₂ stream is performed through Preferential Oxidation reaction (CO-PROX), where CO is oxidized to CO₂ in presence of H₂. Nanoparticulated Au-based catalysts emerge as a potential and feasible solution with an exceptional activity in CO oxidation, improving the quality of stream flow[2]. However, Au nanoparticles are known to be unstable and prone to suffer sintering effects under mild reaction conditions, triggering an important loss of activity. This limitation prevents their long-term use and cuts down their catalytic related applications. In this framework, we propose a route to improve the catalytic activity of this noble metal catalysts and span the operation range by means of nanostructured CeO₂.

In order to investigate the low loading lanthanide effect, two Au systems consisting of a commercial Au(1.5wt%)/TiO₂ (World Gold Council) and a synthesized Au(1.0wt%)/YSZ (yttria stabilized zirconia) have been superficially modified with the deposition of just a half CeO₂ monolayer (roughly 3wt%), added through incipient wetness impregnation. The bare Au samples and their ceria-modified counterparts were tested first in the CO oxidation reaction[3,4], where both type of catalysts, Au/TiO₂ and Au/YSZ, exhibited a remarkable improvement towards CO₂ production after the addition of CeO₂. In this work, the systems have been tested in the CO-PROX conditions (1%CO, 1.25%O₂, 50%H₂ and He for balance) for a more realistic experiment. Additionally, their stability has been assessed through long reaction times by keeping the catalyst in presence of the reaction mixture at 150 °C for more than 140 hours.

Figure 1(a) and (b) show respectively the catalytic activity and selectivity towards CO oxidation in the CO-PROX reaction. Interesting outcomes are drawn from these graphs, illustrating firstly a much higher conversion below 120 °C for the TiO₂-based catalysts, whereas the trend is inverted after this temperature, especially in the case of bare samples. After 70 °C, YSZ-based catalysts become more selective. These findings support the strong influence of the substrate in the evolution of the reaction. On the other hand, the addition of CeO₂ has a positive effect in both systems, increasing the CO conversion and spreading the working operation range. This superior performance in the case of ceria-modified samples

is even more important after 140 hours, with a very low decay on their activity. Electron microscopy characterization revealed that all the samples presented a similar particle size distribution, before and after the reaction, indicating that the differences in their behavior is not related to the metallic phase but instead to the addition of the lanthanide. In this sense, X-ray energy dispersive spectroscopy (XEDS) elemental maps from Figure 1(c) and (d) illustrate the spatial distribution of Au, Ce and Zr or Ti. These XEDS maps in combination with high resolution transmission electron microscopy has unveiled a neat difference in the ceria dispersion, with the presence of mainly small CeO_2 nanoparticles over (112)-type TiO_2 planes opposed to thin CeO_2 layers along (111)-type YSZ planes.

In the light of the presented results, it can be concluded that the addition of low ceria loadings has a positive influence in the catalytic performance of Au-based catalysts for hydrogen purification. To further investigate the structural-dependent relationship in ceria dispersion and its role in the CO-PROX behavior, *in situ* diffuse reflectance infrared Fourier-transform spectroscopy (DRIFTS) will be carried out to characterize the active species present under reaction conditions.

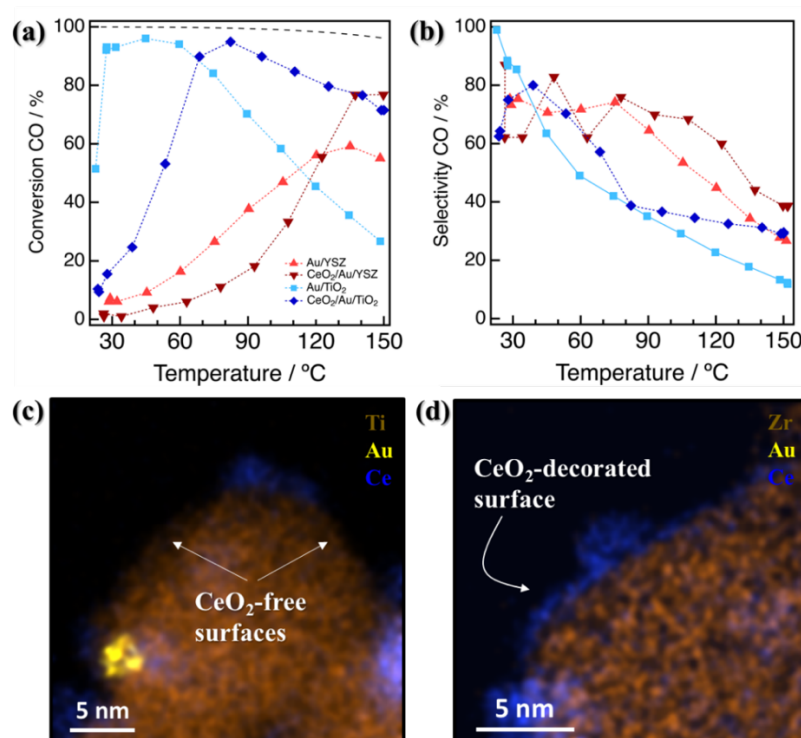


Figure 1. (a) CO conversion and (b) selectivity towards CO conversion of the Au samples for the CO-PROX reaction. Dashed line marks thermodynamic limit. (c), (d) XEDS maps showing the spatial distribution of $\text{CeO}_2/\text{Au}/\text{TiO}_2$ and $\text{CeO}_2/\text{Au}/\text{YSZ}$ respectively.

Acknowledgments.

The authors acknowledge funding from Junta de Andalucía (Grant P20-00968) and support from Universidad de Cádiz (programa de Proyectos para impulsar la Carrera Científica del Plan Propio - UCA 2022-2023, Ref. PR2022-046)

- [1] L. Carrete et al. **Fuel Cells**, 2001, 1, 5-39.
- [2] G. Xiang et al. **Applied Catalysis B: Environmental**, 2021, 296, 120385.
- [3] E. del Río et al. **Applied Catalysis B: Environmental**, 2016, 197, 86–94.
- [4] R. Manzorro et al. **ACS Catalysis**, 2019, 9, 5157-5170.

STRUCTURE SENSITIVITY OF METHANE DECOMPOSITION OVER SUPPORTED Ni CATALYSTS FOR HIGH-PURITY HYDROGEN PRODUCTION

N. Atashi¹, A. Palomares¹, L. Alves^{2,3}, A. Mendes^{2,3}, G. Prieto¹

¹ *ITQ- Instituto de Tecnología Química (UPV-CSIC) Av. de los Naranjos, s/n, 46022, Valencia (Spain)*

² *LEPABE- Laboratory for Process Engineering, Environmental, Biotechnology & Energy, Faculty of Engineering, UPorto, Rua Dr. Roberto Frias, 4200-465, Porto (Portugal)*

³ *ALiCE - Associate Laboratory in Chemical Engineering, Faculty of Engineering, UPorto, Rua Dr. Roberto Frias, 4200-465, Porto (Portugal)*

prieto@itq.upv.es

1. Introduction

Hydrogen has gained significant interest as a sustainable alternative to fossil fuels for various energy applications. Catalytic Methane Decomposition (CMD) provides a route to produce high-purity CO_x-free hydrogen. Owing to the storage of carbon as a solid side-product, the CMD process can contribute negative CO₂ emissions when the methane reactant derives from biogenic sources, e.g. in biogas. Supported nickel (Ni) catalysts have been extensively studied for CMD due to their performance at lower reaction temperatures compared to other metals such as Fe. Herein we systematically study the influence of the Ni nanocrystal size on the CMD activity.

2. Experimental

Series of Ni/SiO₂ and Ni/Al₂O₃ model catalysts were synthesized by controlled decomposition of Ni nitrate as precursor. Synthesis conditions were controlled to systematically vary the Ni nanoparticle (NP) sizes in the range of ca. 4 nm to >30 nm. Initial CMD rates were determined in a 9 mm ID tubular quartz reactor at X(CH₄) <20% with a GHSV range of 0.3-1 mL CH₄ mg cat⁻¹min⁻¹. Outlet gases were analyzed with online mass spectrometry (Pfeiffer).

3. Results & discussion

As shown in Fig. 1 (left) the initial apparent CMD turnover rate (normalized per unit surface metal atom on the as-reduced catalyst) increased linearly with the Ni nanoparticle size from ca. 9 to ca. 50 nm. As a result, the methane time yield per unit metal mass is maximized for Ni NP sizes of ca. 20 nm. This is a rather unusual structure sensitivity behavior, as the metal surface topology is not expected to change significantly in this NP size range. Furthermore, TEM observations on the model catalysts after short (2 min) exposure to CMD conditions (Fig. 1 right) reveal that only nanocrystals >10 nm generated carbon filaments via a tip-growth mechanism, and hence were active for hydrogen production. Smaller nanocrystals remained on the support surface and were not associated to carbon filaments, suggesting that they are inactive to the CMD or underwent premature deactivation. These observations suggest that the trend in apparent TOF is indeed the result of the need for a minimum (threshold) crystallite size to trigger at least one mechanistic step which is crucial for the CMD reaction. Our study contributes a step forward towards a rational design of CMD catalysts with optimal hydrogen productivity.

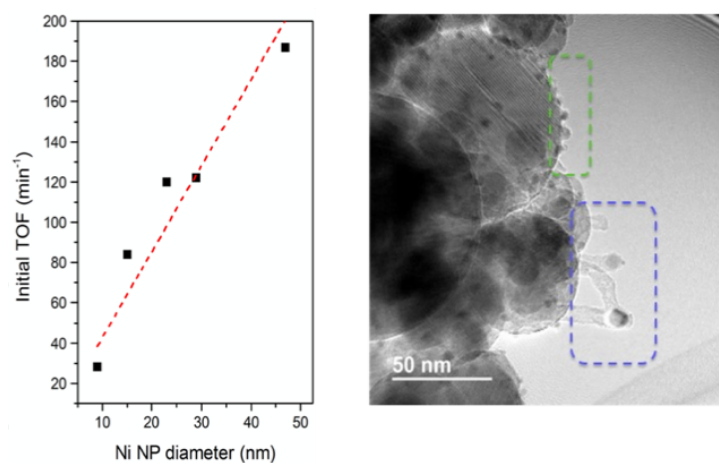


Figure 1. left) Evolution of CMD initial apparent turnover frequency (TOF), per unit surface Ni atom as determined by H₂ chemisorption on the -as-activated catalyst, for a series of Ni/SiO₂ catalysts; **right)** TEM micrograph for a Ni-based MD decomposition catalyst after MD reaction for 2 minutes. The blue dotted box encages Ni nanocrystals (>10 nm) at the tip of carbon filaments, while the green dotted box highlights the presence of smaller (<7 nm) Ni nanocrystals on the Al₂O₃ support which show no signs of CMD activity.

Acknowledgment

Research funded by the European Union under grant number 952219 (112CO2).

PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO VERDE CON PEROVSKITAS $\text{LaMeNiO}_{3\pm\delta}$ (Me = Al y Ca) MEDIANTE CICLOS TERMOQUÍMICOS ACTIVADOS CON ENERGÍA SOLAR TÉRMICA

**A. Pérez, E. Díaz, M. Orfila, M. Linares, J. Marugán, R. Sanz, R. Molina,
J.Á. Botas**

*Grupo de Ingeniería Química y Ambiental, Universidad Rey Juan Carlos.
c/ Tulipán s/n, 28933, Móstoles, Madrid, España.
maria.orfila@urjc.es*

El hidrógeno renovable es un agente clave para la descarbonización de la economía y la eliminación de la dependencia de los combustibles fósiles, y es además un factor esencial en el recientemente anunciado instrumento de recuperación de la UE Next Generation EU. El hidrógeno (H_2) es un vector energético capaz de producir energía de manera sostenible con el medio ambiente. En los últimos años, se ha desarrollado una clasificación por colores para el hidrógeno en función de su origen (Figura 1). Entre ellos, destaca el hidrógeno verde, que es el que procede de fuentes de energía renovables. En España, la promoción de la producción de hidrógeno renovable se incluye explícitamente en el Plan Nacional Integrado de Energía y Clima (PNIEC) y en la Ley de Cambio Climático y Transición Energética, donde se prevé el fomento de la penetración de los gases renovables para reducir las emisiones en los sectores de la aviación, el transporte marítimo y el transporte pesado por carretera.

Son múltiples las alternativas que se están estudiando y desarrollando para la producción de este tipo de hidrógeno, como procesos electroquímicos (los más desarrollados) o fotoquímicos, entre otros. Sin embargo, una de las propuestas que cobra mayor fuerza es la producción de hidrógeno por la descomposición térmica de agua utilizando la radiación solar como fuente de energía (R1). A pesar de la aparente simplicidad y sencillez del proceso, para poder tener conversiones significativas en H_2 y O_2 son necesarias temperaturas superiores a $2500\text{ }^\circ\text{C}$. No obstante, mediante el uso de ciclos termoquímicos basados en óxidos metálicos se puede disminuir de manera considerable la temperatura requerida. Estos ciclos consisten en reducir térmicamente un óxido metálico (R2), liberando O_2 , para seguidamente reoxidar con H_2O el óxido metálico parcialmente reducido (R3), produciendo el H_2 y dando como resultado global la descomposición del agua (R1).

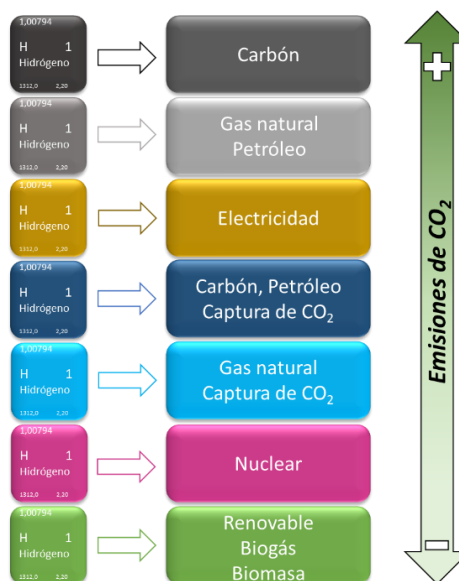
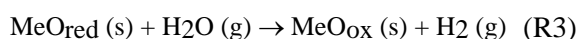
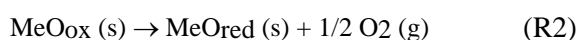
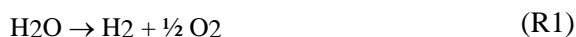


Figura 1. Clasificación de los tipos de hidrógeno en función de su origen.



Los materiales usualmente estudiados requieren elevadas temperaturas de reducción (R2), alrededor de $1300\text{-}1500\text{ }^\circ\text{C}$, difíciles de alcanzar con las tecnologías de concentración solar desarrolladas actualmente. Por ello, es necesario encontrar nuevos materiales que tengan

menores requerimientos energéticos. Estos materiales alternativos deben combinar una elevada actividad con buena estabilidad térmica y buenas propiedades redox. Así, entre los diferentes materiales propuestos en bibliografía, destacan los óxidos metálicos no estequiométricos de tipo perovskita $ABO_{3\pm\delta}$, que precisan temperaturas de operación relativamente bajas (pudiendo ser reducidos incluso a temperaturas inferiores a $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$). Este trabajo se ha centrado en el estudio de la actividad en la producción de hidrógeno de dos perovskitas tipo $La_{0,8}Me_{0,2}NiO_{3-\delta}$ ($Me = Al$ y Ca) sintetizadas mediante molienda reactiva. Los materiales obtenidos fueron caracterizados y se evaluó su actividad en la producción de H_2 durante seis ciclos consecutivos usando para ello un horno tubular acoplado a un analizador de gases, operando de forma isoterma a $800\text{ }^{\circ}\text{C}$. En los dos casos, se obtuvo una producción estable de H_2 de $5,1\text{-}5,4\text{ cm}^3\text{STP/g}_{\text{material}}\cdot\text{ciclo}$ (Figura 2). Dado que uno de los principales retos de esta aplicación es el uso de estos materiales en los reactores solares actuales, resulta necesario llevar a cabo un conformado macroscópico de los mismos en forma de estructuras porosas que limiten las restricciones difusionales asociadas a los materiales en polvo. Así, en este trabajo se ha evaluado también la actividad de las perovskitas conformadas en forma de espumas porosas (RPC) y soportadas en forma de lámina fina sobre la superficie interior de los canales cilíndricos de un monolito cerámico.

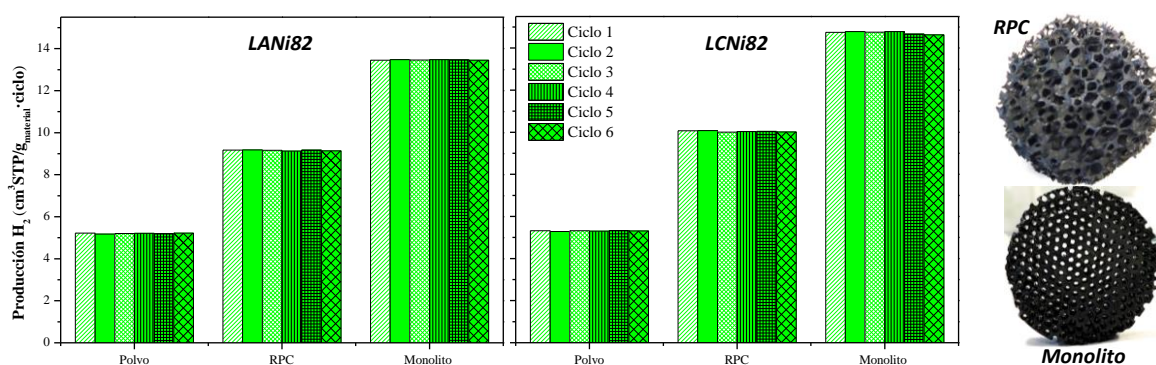


Figura 2. Producción de H_2 durante 6 ciclos consecutivos con los materiales $La_{0,8}Al_{0,2}NiO_{3-\delta}$ (LANi82) y $La_{0,8}Ca_{0,2}NiO_{3-\delta}$ (LCNi82). Imágenes de la estructura RPC y del monolito cerámico.

Las estructuras RPC fueron preparadas siguiendo un método de replicación usado en la preparación de espumas cerámicas, utilizando esponjas de poliuretano como plantilla. Para la deposición de las partículas de perovskita sobre la superficie de los canales del monolito cerámico se empleó una suspensión preparada con la perovskita y diferentes agentes orgánicos. Ambas estructuras muestran un comportamiento estable durante seis ciclos consecutivos (Figura 2), obteniéndose una producción de hidrógeno superior a la obtenida con el material en polvo ($9\text{-}10\text{ cm}^3\text{STP/g}_{\text{material}}\cdot\text{ciclo}$ para los RPC y $13,5\text{-}15\text{ cm}^3\text{STP/g}_{\text{material}}\cdot\text{ciclo}$ para los monolitos con canales cilíndricos). La macroporosidad generada en estos conformados y el aumento de la superficie de contacto reducen los problemas difusionales asociados al empleo de las perovskitas en polvo. Comparando los materiales conformados, la estructura del monolito con canales abiertos de geometría regular presenta una producción superior gracias al contacto más eficiente con la fase gaseosa. Puede concluirse que los materiales tipo perovskita estudiados, soportados en estructuras cerámicas regulares, permiten una producción estable de H_2 a partir de agua en condiciones isotermas a $800\text{ }^{\circ}\text{C}$, temperatura compatible con la tecnología solar de concentración actual.

Agradecimientos

Los autores agradecen a la “Comunidad de Madrid” y a los “Fondos estructurales europeos” por su apoyo financiero mediante los proyectos ACES2030 (S2018/EMT-4319) y ONEHYDRO Proyecto I+D de Jóvenes Doctores (Ref. M2733). Además, este trabajo forma parte del proyecto TED2021-132540B-I00, financiado por MICIN/AEI/10.13039/501100011033 y los fondos “NextGenerationEU”/PRTR de la Unión Europea.

CATALIZADORES MULTIMETÁLICOS PREPARADOS SOBRE SOPORTES DERIVADOS DE RESIDUOS DE BIOMASA LIGNOCELULÓSICA PARA LA REACCIÓN DE DESCOMPOSICIÓN DEL ÁCIDO FÓRMICO

G. Jiménez-Reina, J. Chaparro-Garnica, M. Navlani-García, D. Cazorla-Amorós

Departamento de Química Inorgánica e Instituto de Materiales, Universidad de Alicante, Apartado 99,

Alicante, E-03080, España

gabriel.jimenez@ua.es

1. Introducción

El problema en la gestión medioambiental y económica de los combustibles fósiles ha provocado una búsqueda exhaustiva de formas alternativas de energía. Numerosos estudios han puesto de manifiesto que el hidrógeno, como vector energético, puede contribuir a la solución de este problema, aunque las dificultades en almacenaje y transporte limitan su uso. Sin embargo, existen numerosas moléculas portadoras de hidrógeno, que se utilizan como método de almacenamiento químico y que presentan ventajas frente al almacenamiento físico. Entre ellas, el ácido fórmico (AF), cuya deshidrogenación produce H_2 y CO_2 , es muy prometedor, no solo por sus propiedades, sino también por tener un contenido en hidrógeno bastante elevado ($43.8 \text{ g } H_2 \text{ kg}^{-1}$ y $52 \text{ g } H_2 \text{ L}^{-1}$)¹. En numerosos estudios se ha demostrado que los mejores catalizadores para esta reacción son los basados en Pd, ya que presentan buenos valores de conversión y selectividad hacia la reacción de interés. Además, se ha observado que la incorporación de otras fases metálicas mejora significativamente la actividad catalítica. Con respecto a los soportes catalíticos, los materiales carbonosos son los más empleados en los estudios recientes. En este trabajo se han preparado catalizadores basados en carbones activados preparados a partir de residuos de biomasa lignocelulósica y nanopartículas metálicas de composición variable (monometálicas, bimetálicas y trimetálicas), cuyo comportamiento ha sido evaluado en la reacción de descomposición del ácido fórmico en fase líquida.

2. Experimental

Se han preparado 6 catalizadores empleando en todos ellos un carbón activado procedente de un residuo lignocelulósico como es la cáscara de almendra. Una vez acondicionada la biomasa, se realizó un tratamiento hidrotermal asistido con H_3PO_4 a $200 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 24 h. El carbón resultante fue activado a $450 \text{ }^\circ\text{C}$ en atmósfera de nitrógeno durante 2 h (AS) y dopado posteriormente con nitrógeno (NAS), empleando el procedimiento usado anteriormente.² Los soportes catalíticos (AS y NAS) se impregnaron con la fase metálica deseada en cada caso para obtener los catalizadores de composición variable (Pd, PdAg y PdAgCo). El procedimiento de preparación de los catalizadores consistió en un proceso de impregnación con las sales metálicas precursoras y posterior reducción con borohidruro de sodio ($NaBH_4$). En el caso de los catalizadores bimetálicos y trimetálicos, se realizó una impregnación simultánea con los precursores correspondientes. Todos los catalizadores tienen una composición nominal de Pd del 1% en peso, una relación molar Pd:Ag de 1:0.5 en el caso de los catalizadores bimetálicos y Pd:Ag:Co de 1:0.5:0.1 en el caso de los trimetálicos.

La nomenclatura para los catalizadores en este trabajo sigue el siguiente esquema XXX/YY, siendo X los elementos metálicos de la fase activa (Pd, PdAg o PdAgCo) e Y el soporte catalítico (AS o NAS).

El comportamiento catalítico de los materiales desarrollados fue evaluado en la reacción de descomposición del AF a $75 \text{ }^\circ\text{C}$ empleando un sistema volumétrico.

3. Resultados y discusión

Los resultados de caracterización de los catalizadores confirmaron la presencia de las fases metálicas deseadas en cada caso. La Figura 1 incluye los perfiles de generación de gas (H_2+CO_2) obtenidos a partir de la descomposición del AF a 75 °C. Como puede observarse, la generación de gas tiene lugar desde el comienzo de la reacción, sin requerirse tiempos de inducción. Se observa también que el comportamiento catalítico depende fuertemente tanto de la presencia de nitrógeno en el soporte como de la composición de las fases metálicas, de manera que el catalizador PdAgCo/NAS presentó el mejor comportamiento catalítico de entre todos los materiales evaluados en este estudio.

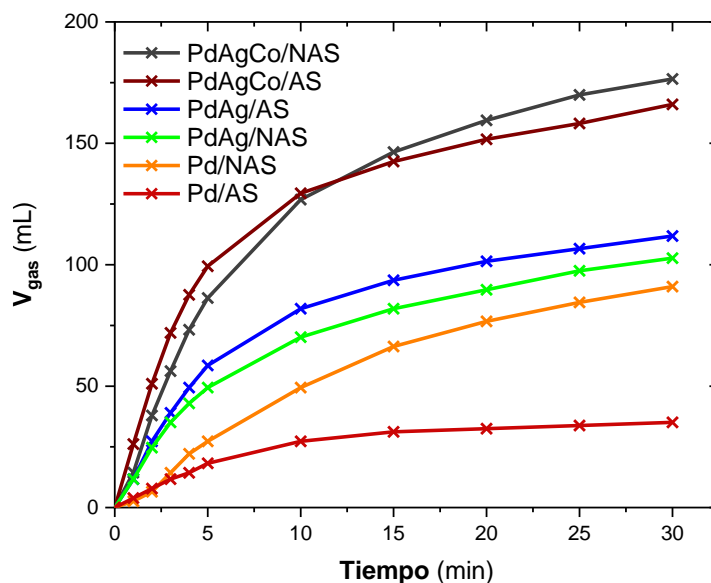


Figura 1. Perfil de evolución de los gases generados a partir de la deshidrogenación del ácido fórmico.

4. Conclusiones

Se han preparado catalizadores multimetálicos basados en Pd y soportados sobre materiales carbonosos derivados de un residuo de biomasa lignocelulósica. Los catalizadores desarrollados han sido evaluados en la reacción de descomposición del ácido fórmico en fase líquida y los resultados de los ensayos catalíticos han puesto de manifiesto el efecto beneficioso de la incorporación de grupos funcionales nitrogenados en el soporte, así como de la composición de las fases metálicas presentes.

5. Referencias

- McCay, M.H.; Shafiee, S. Hydrogen: An energy carrier. In *Future Energy*, 3rd ed.; Trevor, M.L.; Ed.; Elsevier: Kwazulu-Natal, South Africa, 2020, pp. 475-493.
- Chaparro-Garnica, J.A.; Navlani-García, M.; Salinas-Torres, D.; Morallón, E.; Cazorla-Amorós, D. Highly Stable N-Doped Carbon-Supported Pd-Based Catalysts Prepared from Biomass Waste for H_2 Production from Formic Acid. *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2020, 8, 15030–15043.

Agradecimientos

Los autores agradecen al proyecto PID2021-123079OB-I00, financiado por MCIN/AEI/10.13039/501100011033 y por FEDER Una manera de hacer Europa. M. Navlani-García agradece al MCIN/AEI/10.13039/501100011033 y a la Unión Europea «NextGenerationEU»/PRTR» por el contrato Ramón y Cajal (RYC2021-034199-I).

TRIMETALLIC CrNiFe AND CoNiFe CATALYSTS PREPARED BY MAGNETRON SPUTTERING FOR ANION EXCHANGE MEMBRANE WATER ELECTROLYZERS (AEMWE)

C. Gómez-Sacedón¹, J. Gil-Rostra², E. López-Fernández¹, V. Rodríguez-Pintor, J. Serrano-Jiménez¹, J. Lloreda², A. R. González-Elipe², F. Yubero², A. de Lucas-Consuegra¹

¹Department of Chemical Engineering, Faculty of Chemical Sciences and Technologies, University of Castilla-La Mancha, Avda. Camilo José Cela 12, E-13071, Ciudad Real, Spain.

²Laboratory of Nanotechnology on Surfaces and Plasma, Institute of Materials Science of Seville (CSIC - Univ. Sevilla), Av. Américo Vespucio 49, E-41092 Sevilla, Spain
celia.gsacedon@uclm.es

Electrochemical water splitting is a sustainable zero-emission approach for hydrogen production. The advantages of anion exchange membrane based water electrolysis technology, such as its operation at low temperature and low alkaline concentrations, make it pioneer in hydrogen production. In a water electrolysis cell, the oxygen evolution reaction (OER) and the hydrogen evolution reaction (HER) occur simultaneously at the anode and cathode sides, respectively. The critical controlling reaction of the overall performance of the cell is the OER due to its higher overpotential. Non-noble metallic catalysts are well-suited for the OER, and in particular, nickel and nickel-iron alloys are reported as efficient catalysts in alkaline media. Ternary metal catalysts have been also claimed as a good option to enhance the efficiencies of these cells. Their synthesis can be carried out by traditional wet routes, ion beam sputtering deposition (IBSD), chemical vapor deposition (CVD), or magnetron sputtering (MS). In particular, MS is an optimum alternative to prepare nanostructured layered catalysts with strict control of elemental composition, microstructure and load.

In this work, non-noble trimetallic CoNiFe and CrNiFe electrocatalysts were prepared by MS deposition. They were characterised physiochemically by Scanning Electron Microscopy (SEM), Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX) and X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS), both pristine state and after electrochemical testing towards the OER in a three-electrode cell. As shown in **Figure 1a**, both trimetallic electrocatalysts presented enhanced activity than the binary NiFe catalyst. Besides, cyclic voltammetry experiments (CV) showed that the incorporation of chromium to the NiFe formulation rendered a higher performance than that of cobalt. This result was further supported with linear sweep voltammetry (LSV), chronopotentiometry and impedance spectroscopy analyses of the investigated electrodes. The charge transfer resistance for the ternary CrNiFe and CoNiFe catalysts was lower around 10.00 Ω than that of the binary catalyst (12.5 Ω), a feature supporting an improved reaction kinetics.

These electrodes were incorporated to a complete single cell AEMWE to study their activity and stability. Thus, ternary CrNiFe metal catalyst also showed the best performance as shown in **Figure 1b** as proved by the higher value of current density reached by this catalyst in the LSV tests. This result is in agreement with those obtained in the three electrode electrochemical cell. Furthermore, a great stability was found in a long-term test at 300 mA·cm⁻², this electrode achieving the lowest ohmic and charge transfer resistances in 0.153

M KOH at 45°C. Interestingly, the microstructure of the CrNiFe catalyst was kept after the CV experiments, without degradation or delamination from the catalyst support.

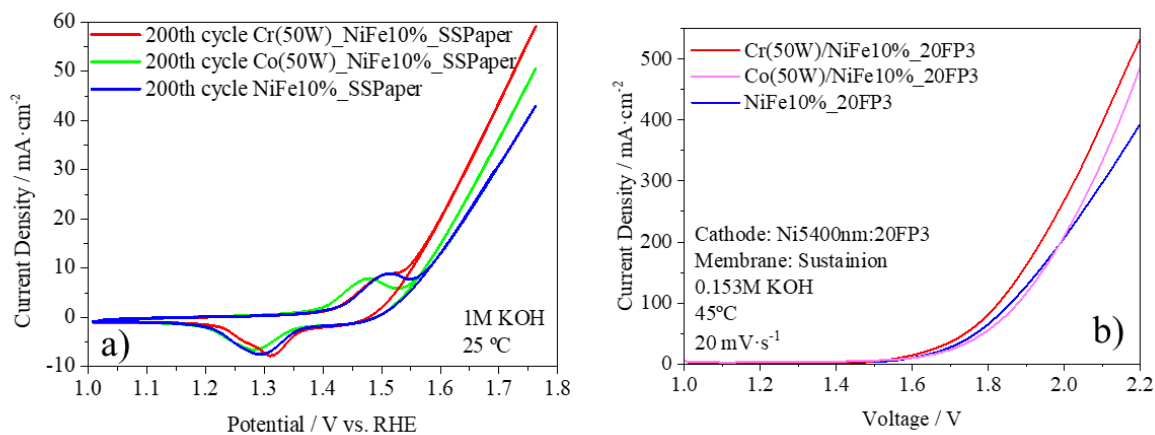


Figure 1. a) CV of CrNiFe, CoNiFe and NiFe catalyst decorating a PTL support in a three electrode electrochemical cell (data acquired at 25°C in 1.0 M KOH electrolyte). b) LSV of CrNiFe, CoNiFe and NiFe catalysts incorporated to the anodes of a single cell AEMWE (data acquired at 45°C in 0.153 M KOH electrolyte).

BIMETALLIC Pt-Ni AND Pt-Co CATALYSTS FOR HYDROGEN PRODUCTION THROUGH PERHYDROBENZYL TOLUENE DEHYDROGENATION

K. Alconada, V. L. Barrio

*School of Engineering (University of the Basque Country UPV/EHU), Plaza Ingeniero Torres Quevedo 1, 48013 Bilbao (Spain)
laura.barrio@ehu.eus*

The use of renewable sources will play a major role to achieve energy sector decarbonization. However, storage technologies are necessary to overcome energy generation-consumption mismatches and electricity production fluctuations. Green hydrogen is the most promising energy carrier to reduce the use of fossil fuels. Nevertheless, its low volumetric energy density is nowadays a bottleneck problem for the development of hydrogen economy. Liquid Organic Hydrogen Carriers (LOHCs) have been recently proposed to increase hydrogen's energy storage capacity. This technology is based on reversible hydrogenation (hydrogen storage) and dehydrogenation (hydrogen release) reactions of organic homo- or hetero-cycles' carbon double bonds [1]. The dehydrogenation process consists of an exothermic reaction thermodynamically favourable at low temperatures and pressures. In the dehydrogenation Pt-based catalysts have shown a high activity [2,3]. However, the performance of non-noble metal-based catalysts and their promoting effect on Pt has not yet been studied in detail.

In this work, bimetallic Pt-Ni/Al₂O₃ and Pt-Co/Al₂O₃ were prepared and tested on perhydrobenzyltoluene dehydrogenation. All catalysts were synthesized by incipient wetness impregnation method and their physicochemical properties characterized by ICP-OES, N₂-physisorption, H₂-TPR, XPS, XRD and STEM-HAADF. The dehydrogenation experiments were performed in a lab-scale reactor at 260 °C and atmospheric pressure with a molar ratio of 0.5 % Pt/LOHC. The reactor gas phase was monitored using a flow indicator and its purity analyzed with a μ -GC. The reaction progress was evaluated analysing liquid samples by GC-MS and H-NMR.

Catalysts characterization showed differences in chemical state, metal-support interactions, and average crystallite sizes, indicating the importance of the morphological and surface properties of metal phases in driving the dehydrogenation activity of the catalysts.

The activity results proved that the reaction took place mainly in the first thirty minutes and then, the reaction rate decreased due to the presence of partially dehydrogenated H6-BT (Figure 1).

For the bimetallic Pt-Ni catalysts, the dehydrogenation performance was highly affected when the nickel content was increased to 5 wt.%. In contrast, bimetallic Pt-Co catalysts achieve higher activity, and the initial productivity was enhanced comparing to the bare monometallic Pt sample (Figure 2).

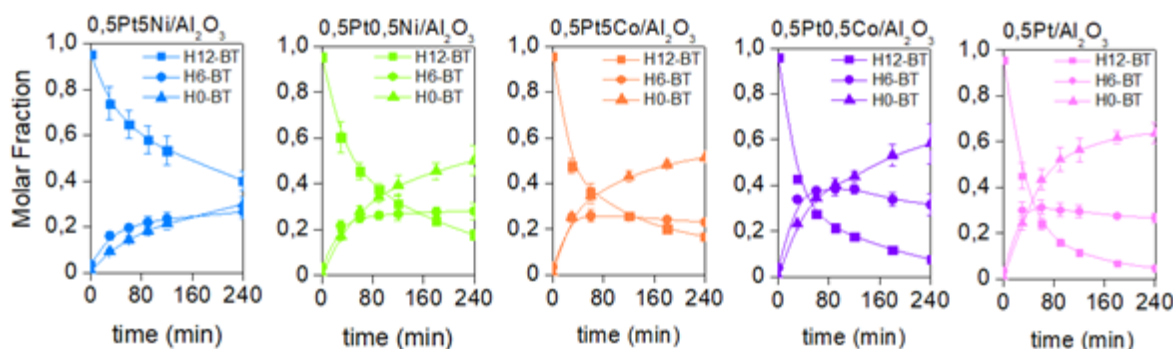


Figure 1. Composition profile for dehydrogenation experiments at lab scale reactor for Pt, Pt-Ni and Pt-Co catalysts ($T= 260\text{ }^{\circ}\text{C}$; $P= 1\text{ bar}$, $n= 1200\text{ rpm}$; $0.5\text{ mol. \% Pt/LOHC}$). H12-BT (full hydrogenated LOHC), H6-BT (partially hydrogenated LOHC) and H0-BT (full dehydrogenated LOHC).

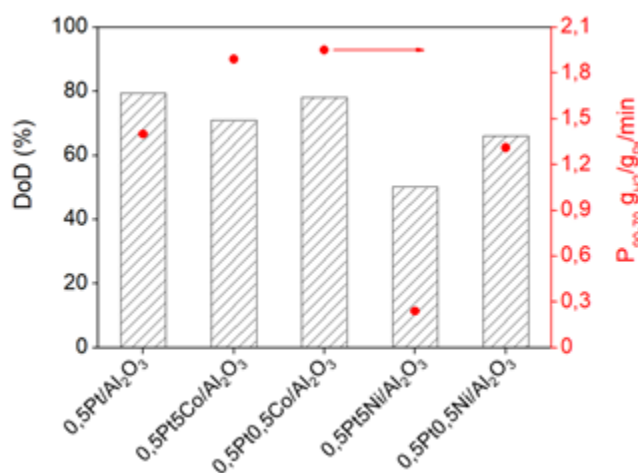


Figure 2. Initial productivity values (P_{90-70}) and final Degree of Dehydrogenation (DoD, $t=240\text{ min}$) calculated trough gas-phase analysis.

Bimetallic systems including a non-noble metal are a great alternative to reduce the Pt/LOHC ratio in the dehydrogenation reaction. It has been proved that small Co loadings improve the productivity. Thus, the overall catalytic performance is affected by the total number of active sites and Pt-metal interactions. Cobalt has demonstrated to act as a promoter in dehydrogenation reaction enabling the application of low Pt-content catalyst on LOHC technology.

Acknowledgements

This research was supported by Fuell Cells and Hydrogen 2 Joint Undertaking (now Clean Hydrogen Partnership) grant agreement: 101007223. This Joint Undertaking receives support from the European Union's Horizon 2020 Research and Innovation programme, Hydrogen Europe, and Hydrogen Europe research.

1. Rao P.C., Yoon M. *Energies* 13 (2020) 6040
2. Modisha P, Gqogqa P, Garidzirai R, Ouma CNM and Bessarabov D. *Int. J. Hydrog. Energy* 44 (2019). 21926-21935.
3. Bulgarin A, Jorschick H, Preuster P, Bösmann A and Wasserscheid P. *Int. J. Hydrog. Energy* 45 (2020). 712-720.

IMPROVING THE H₂ PHOTOPRODUCTION BY USING BINARY Cu/TiO₂-SrTiO₃ HETEROJUNCTION

M. González-Tejero¹, J.G. Villachica-Llamosas², A. Ruiz-Aguirre², G. Colón¹

¹*Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla. Centro Mixto Universidad de Sevilla-CSIC. Américo Vespucio, 49. 41092 Sevilla. Spain*

²*CIEMAT – Plataforma Solar de Almería, Ctra. De Senés s/n. 04200 Tabernas, Almería. Spain
gcolon@icmse.csic.es*

Hydrogen is considered the ideal clean and sustainable alternative to the actual energetic scheme. As a result, hydrogen production from sustainable processes has attracted much interest. Moreover, the possibility of using solar energy would allow a large-scale utilization of this technology in the future.

Thus, photocatalytic production of hydrogen through photoreforming process arises as a promising alternative. However, the actual efficiencies reported are still far from the edge value to be considered at large-scale. For this reason, the improvement of the photocatalytic efficiency of this process has been largely studied. One of the proposed approaches consists on the heterostructuring of catalyst considering the band tailoring junction in order to enhance the charge carrier separation.

Within this scheme, we have synthesized Cu/TiO₂/SrTiO₃ hybrid structures by simple impregnation method of Cu/TiO₂ and SrTiO₃. The structural and surface characterization stated that Cu/TiO₂/SrTiO₃ composites forms an effective covering of SrTiO₃ by Cu/TiO₂.

Heterostructured systems showed intermediate surface areas between 57 m²/g for TiO₂ P25 and 33 m²/g exhibited by SrTiO₃. Moreover, the heterostructuring of the studied Cu/TiO₂/SrTiO₃ composites have been assessed by electron microscopy (Figure 1). An effective junction between Cu/TiO₂ and SrTiO₃ can be envisaged.

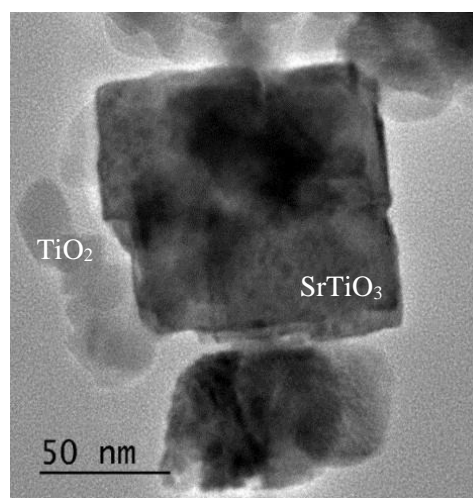


Figure 1. TEM image for Cu/TiO₂/SrTiO₃ (30 wt%)

The emission processes noticed on the photoluminescence curves are directly related to photogenerated charge carriers recombination. Thus, the lower emission intensity showed by Cu/TiO₂/SrTiO₃ (30 wt%) would denote a lower recombination and therefore a higher efficiency in the photogenerated charge separation. This fact will particularly improve the efficiency of the heterostructured system with respect to single Cu/TiO₂ P25 and Cu/SrTiO₃.

On this basis, the heterostructured catalysts lead to outstanding improved photoactivity for hydrogen production from methanol photoreforming (**Figure 2**). This better photoactivity would be related with the efficient separation of charge pairs favoured by the $\text{u}/\text{TiO}_2/\text{SrTiO}_3$ heterojunction.

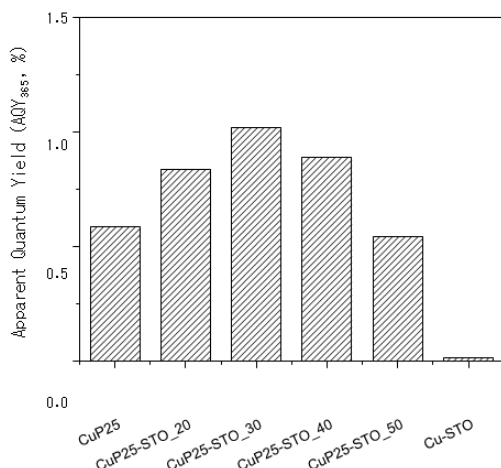


Figure 2. Calculated apparent quantum yield for studied catalysts

Best photoproduction is attained for 30 wt% SrTiO_3 heterojunction showing 81.7 mmol/g of H_2 after 6 h (leading an apparent quantum yield of ca 1%), 1.7 times higher than bare Cu/TiO_2 .

As a result, the higher efficiency achieved in the electronic step is responsible for the enhanced photocatalytic hydrogen production reaction.

So, we may conclude that by the adequate tailoring of the semiconductor catalysts forming the heterostructure, in terms of the band position of each system, it is possible to optimize the charge carriers handling and hinder the recombination process.

Acknowledgments. We acknowledge the financial support from the EU FEDER and Junta de Andalucía under I+D+i Project P20-00156 and Ministerio de Ciencia e Innovación/FEDER through PLEC202-007906 and TED2021-130173B-C43 projects.

REFORMADO CON VAPOR DE COMPUESTOS MODELOS DE LÍQUIDOS DE PIRÓLISIS EMPLEANDO CATALIZADORES DE Ni SOPORTADOS SOBRE CARBONES ACTIVADOS

P. Cabrera-Reyes, J. Palomo, F. J. García-Mateos, R. Ruiz-Rosas, J. M. Rosas, J. Rodríguez-Mirasol, T. Cordero

Universidad de Málaga, Andalucía Tech, Departamento de Ingeniería Química, Escuela de Ingenierías Industriales, Campus de Teatinos s/n, 29071 Málaga, España
paulacabrera@uma.es

Los líquidos generados en la pirólisis de residuos biomásicos pueden ser revalorizados para la obtención de hidrógeno renovable mediante su reformado con vapor de agua. El uso de soportes carbonosos para la preparación de los catalizadores de níquel habitualmente empleados en esta reacción mejoraría la sostenibilidad del proceso, presentando como ventajas adicionales su mayor porosidad, área específica y química superficial modulable. Un inconveniente de estos soportes es su tendencia a sufrir gasificación cuando se añade agua en exceso estequiométrico para favorecer la reacción de *water gas shift*. Se sabe que la presencia de grupos de P dota de mayor resistencia a la oxidación a los carbones activos [1]. En este trabajo se propone estudiar el uso de materiales carbonosos activados física o químicamente a partir de cáscara de pistacho como soporte de catalizadores de níquel en la reacción de reformado con vapor de compuestos modelo de líquidos de pirólisis, analizando el efecto de los grupos de P en su actividad catalítica y estabilidad.

Se eligió cáscara de pistacho como precursor carbonoso, a partir del cual se preparó un soporte catalítico por activación química mediante impregnación con H_3PO_4 seguida de un tratamiento a 500 °C en atmósfera inerte (PSP). A continuación, se incorporó un 10 % de Ni mediante humedad incipiente y un posterior tratamiento a 700 °C que descompusiera el precursor del metal, obteniendo así el catalizador PSP-Ni (A_{BET} : 975 m²/g, V_{poro} : 0.29 cm³/g, %P_{XRF}: 1.5, %Ni_{XRF}: 13.4). La caracterización por XPS y por XRD confirmó la presencia de grupos fosfato, de níquel metálico junto con la aparición de especies cristalinas de fosforo de níquel Ni₃P de reducido tamaño. A modo de comparación, se preparó un nuevo soporte con características texturales similares al primero por gasificación con CO₂ a 800 °C del mismo residuo biomásico previamente carbonizado (PSG), al que le fue incorporada la fase activa siguiendo el mismo procedimiento que en el caso anterior, de manera que se obtuvo el catalizador PSG-Ni (A_{BET} : 895 m²/g, $V_{mesoporo}$: 0.06 cm³/g, %Ni_{XRF}: 10.7).

La actividad catalítica fue evaluada a 700 °C en un reactor de lecho fijo durante 40 horas. Junto con el vapor de agua, se alimentó al reactor una mezcla equimolar de acetona, ácido acético y etanol, simulando la composición de los hidrocarburos ligeros oxigenados presente en los líquidos de pirólisis. Se emplearon 50 mg de catalizador, estableciendo el tiempo espacial en 50 g·s·mmol⁻¹. Para evitar problemas derivados de la gasificación con agua de los soportes carbonosos, la relación molar agua carbono se mantuvo en su valor estequiométrico.

La evolución de la conversión, concentración y relaciones molares de productos de interés obtenidas a lo largo de las 40 horas de reacción de reformado con vapor se recogen en la Figura 1. Aunque inicialmente las conversiones de acetona, etanol y ácido acético son muy elevadas cuando se usa cualquiera de los dos catalizadores, el PSG-Ni sufre una pronunciada desactivación transcurridas las primeras 15 horas, mientras que el PSP-Ni muestra una elevada estabilidad catalítica durante todo el tiempo de reacción. No obstante, la presencia de fosfuros de níquel en este último favorece la producción de metano y aumenta la

producción de monóxido de carbono a medida que avanza la reacción, haciendo disminuir así las relaciones molares H_2/CO y CH_4/CO con el tiempo. La mayor producción de metano y CO conlleva una menor acumulación de coque, que podría explicar su mayor estabilidad.

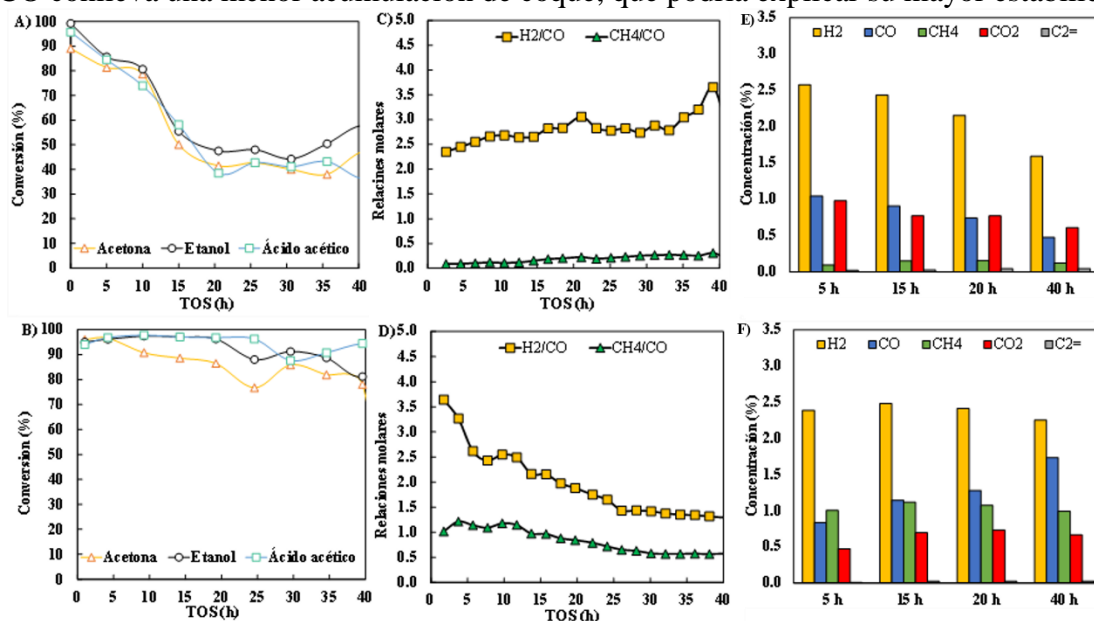


Figure 1. Resultados a lo largo del tiempo de reacción para el reformado con vapor a 700 °C. Conversión de los reactivos usando A) PSG-Ni y B) PSP-Ni, relación molar H_2/CO y CH_4/CO usando C) PSG-Ni y D) PSP Ni, concentraciones E) PSG-Ni y F) PSP-Ni

Con objeto de determinar el origen de la mayor estabilidad del catalizador PSP-Ni, se recuperó el catalizador tras la reacción para su análisis por TEM, Raman y XRD. La comparación de las imágenes de los catalizadores PSP y PSG tras 50 horas de reacción, Figura 2, demuestra una aglomeración de níquel en ambos casos, así como la pérdida total del soporte carbonoso y una enorme aglomeración de depósitos pirolíticos y nanotubos de carbono (flechas rojas) en el catalizador PSG-Ni tras la reacción. Los análisis Raman y XRD confirmaron la presencia predominante de nanoestructuras de carbono ordenadas en este último. La presencia de fósforo en el segundo soporte ha permitido, por el contrario, evitar parcialmente estos fenómenos, lo que le aporta una elevada estabilidad a lo largo de la reacción.

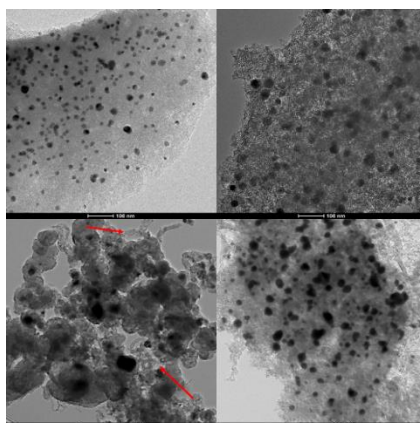


Figure 2. Imágenes TEM antes (A y B) y después (C y D) de reacción de los catalizadores PSP-Ni y PSG-Ni.

Referencias

[1] J. M. Rosas, R. Ruiz-Rosas, J. Rodríguez-Mirasol, T. Cordero, *Carbon*, vol. 50, no.4, pp. 1523–1537, 2012.

Agradecimientos

Los autores agradecen al MICCIN (RTI2018-097555-B-100 y TED2021-131324B-C21) el apoyo económico.

CATALIZADORES Pd/CA PREPARADOS POR IMPRESIÓN 3D PARA LA PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO A PARTIR DE ÁCIDO FÓRMICO EN CONTINUO

G. Vega¹, M. Navarro¹, A. Quintanilla¹, I. Díaz-Herrezuelo², M. Belmonte², J.A. Casas¹

¹Departamento de Ingeniería Química, Universidad Autónoma de Madrid, Madrid, España

²Instituto de Cerámica y Vidrio (ICV-CSIC), Madrid, España
gonzalo.vega@uam.es

Almacenar eficazmente hidrógeno (H₂) es una necesidad para desarrollar una economía basada en este gas. Una de las alternativas que se están investigando es el empleo de compuestos líquidos orgánicos portadores de hidrógeno, conocidos como LOHCs (*Liquid Organic Hydrogen Carrier*). De entre estos compuestos, destaca el ácido fórmico (AF) por su adecuado contenido volumétrico en H₂, baja toxicidad, elevada disponibilidad a nivel industrial, posibilidad de obtenerlo a partir de una fuente biomásica y, además, porque el ciclo de deshidrogenación-hidrogenación catalítica del AF para su regeneración es neutro en carbono, ya que éste se produce por hidrogenación de CO₂.

Los catalizadores sólidos que han resultado más eficientes para la reacción de producción de H₂ por deshidrogenación de AF consisten en nanopartículas de paladio (Pd), con un tamaño inferior a 5 nm y contenido en peso entre el 5 y 10%, inmovilizadas sobre soportes carbonosos. Se emplean en polvo, y, generalmente, en un reactor tanque agitado y operado en discontinuo.

El presente trabajo contribuye al desarrollo tecnológico del proceso de producción de H₂ a partir de AF, en él se estudia el empleo de catalizadores de Pd estructurados, preparados mediante fabricación aditiva o impresión 3D, con el fin de producir hidrógeno en continuo, libre de CO, y permitir el escalado directo de este proceso.

Se han preparado catalizadores de Pd soportados sobre carbón activado (CA) mediante la técnica de Robocasting a partir de tintas acuosas con comportamiento reológico pseudoplástico. Estos catalizadores consisten en monolitos de sección circular (D ~1.6 cm, H ~0.8 cm) de canales interconectados y celdas de sección cuadrada (D_{canal abierto} = 0.71 mm, D_{pared} = 0.77 mm, Figura 1a). Se han fabricado dos tipos de catalizadores:

- Pd/3D CA: son monolitos 3D de CA preparados a partir de tintas que contienen CA y bohemia (70/30 % en peso). Estas piezas impresas se han sometido a un tratamiento térmico a 1300 °C a vacío durante 30 min, con el fin de conferirles resistencia mecánica y porosidad adecuada. Posteriormente, se han conseguido formar nanopartículas de Pd (5 % en peso) mediante impregnación húmeda de los monolitos empleando PdCl₂ como precursor. Los catalizadores resultantes fueron sometidos a un tratamiento de reducción (H₂:N₂= 50:100 NmL min⁻¹) a 250 °C durante 2 h.
- 3D Pd/CA: son monolitos 3D Pd/CA preparados a partir de tintas que contienen 5% en peso de Pd en polvo de CA (preparado previamente por impregnación húmeda con PdCl₂ y posterior calcinación del polvo Pd/CA a 250 °C para la eliminación de cloruros) y bohemia (70/30 % en peso). Estas piezas impresas se han tratado a 1200 °C en atmósfera de argón durante 5 min.

Las reacciones de deshidrogenación se llevaron a cabo en un reactor de lecho fijo isoterma de flujo ascendente, empleando He como gas inerte. Las condiciones de operación seleccionadas fueron: C_{FA,0} = 1 M, T = 55 °C, Q_L = [0.25-0.15] mL min⁻¹, Q_{He} = 17 mL min⁻¹, W_{CAT} = [2.4-1.5] g, y τ (= W_{CAT} Q_L⁻¹) = 160 g h L⁻¹.

La Tabla 1 recoge los resultados obtenidos en la caracterización de los dos tipos de catalizadores 3D preparados. Se observa que el catalizador 3D Pd/CA presenta un tamaño de partícula de Pd elevado, en concreto un orden de magnitud mayor que en el catalizador Pd/3D CA (20 nm vs. 2 nm). Esto es debido a la etapa de tratamiento térmico (a 1200 °C) al que fue sometido el catalizador 3D Pd/CA. Como consecuencia, este catalizador no presentó actividad catalítica en la reacción de deshidrogenación de AF.

Tabla 1. Resumen de los resultados de caracterización de los catalizadores Pd/CA preparados por impresión 3D

Catalizador	Pd (% en peso)	d_{Pd} (nm)	D (%)	Pd^{2+}/Pd^0
Pd/ 3D CA fresco	5.0	2.0 ± 0.4	22.4	1.4
Pd/ 3D CA 1 ^{er} uso	4.6	3.8 ± 0.7	16.3	0.7
Pd/ 3D CA 3 ^{er} uso	5.1	4.4 ± 1.5	12.6	0.6
3D Pd/CA fresco	3.3	20.1 ± 7.9	1.0	-

Por el contrario, el catalizador Pd/3D CA presentó una elevada actividad catalítica, así como una selectividad del 100% a la reacción de deshidrogenación de AF para la producción de H₂. Los perfiles de conversión de AF (X_{AF}) y el caudal de gas medido por masa de catalizador en el reactor ($Q_{GAS,W}$) con el tiempo de uso se muestran en las Figuras 1b y c, respectivamente. En un primer uso, se obtuvo una $X_{AF} = 93\%$ y un $Q_{GAS,W} = 5 \text{ mL min}^{-1} \text{ g}^{-1}$. En el gas solo se detectó H₂ y CO₂, con una relación porcentual H₂:CO₂ siempre en torno a 1. En ningún caso se detectó CO.

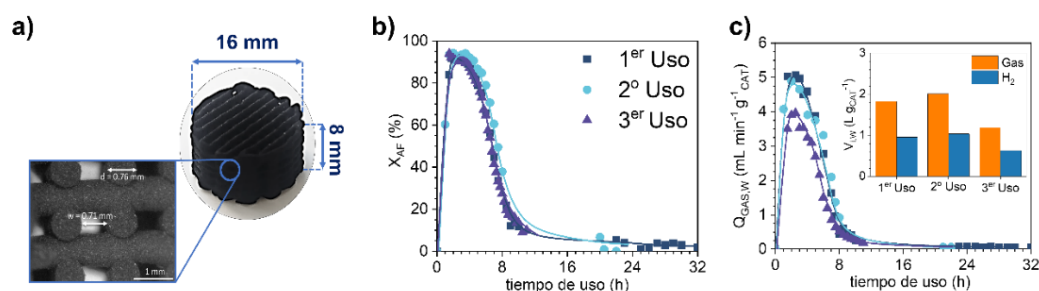


Figura 1. (a) Fotos ópticas de los monolitos Pd/CA fabricados por Robocasting, (b) perfil de conversión de AF con el tiempo de uso, (c) perfil del caudal gas por masa de catalizador con el tiempo de uso. *Inset:* volumen de gas e hidrógeno por masa de catalizador producido en las 32 h de tiempo de uso. Condiciones de operación: $C_{FA,0} = 1 \text{ M}$, $T = 55 \text{ °C}$, $Q_{He} = 17 \text{ mL min}^{-1}$ y $\tau = 160 \text{ g h L}^{-1}$.

Además, se observó una desactivación progresiva de los catalizadores Pd/3D CA tras 3 h de uso. Esta desactivación es debida a la acumulación de productos de reacción sobre la superficie de Pd, que son eliminados tras un tratamiento de secado a 60 °C durante 24 h. Como consecuencia, la X_{AF} se recupera (Figura 1b), aunque la producción de hidrógeno comienza a disminuir a partir del tercer uso (Figura 1c). Esto puede ser debido a que el catalizador sufre un deterioro irreversible, aunque suave, con el uso en reacción. El tamaño de partícula de Pd aumenta con el tiempo de uso, reduciéndose el número de centros activos de Pd al disminuir tanto su dispersión (D) como las especies de Pd electrodeficientes (disminuye la relación Pd^{2+}/Pd^0 , ver Tabla 1).

Este trabajo demuestra la viabilidad del empleo de catalizadores estructurados preparados por impresión 3D para la producción en continuo de hidrógeno a partir de AF, y presenta un método de preparación de catalizadores monolíticos Pd/CA robustos.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado por el Gobierno Español a través de los proyectos PID2021-125427OB-I00 (MICINN/AEI/FEDER, UE) y EIN2020-112153 (MCINN/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 un contrato FPI-UAM

CATALIZADORES DE Ni Y Co SOPORTADOS EN SEPIOLITA NATURAL APLICADOS AL REFORMADO CON VAPOR DE AGUA DE BIOETANOL

A. Miralles-Martínez¹, J.F. Da Costa-Serra¹, A. Nieto², J. Carrero², C. Jiménez-Borja², A. Chica¹

¹*Instituto de Tecnología Química (UPV-CSIC), Universitat Politècnica de València-Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Avenida de los naranjos s/n, Valencia 46022, España*

²*Departamento de Desarrollo de Producto. División de Transferencia de Calor. TÉCNICAS REUNIDAS S.A. Madrid. España
achica@itq.upv.es*

Introducción

La invasión de Ucrania por parte de Rusia en el 2022 ha dejado patente la dependencia energética europea del gas natural y ha puesto de manifiesto la importancia de buscar alternativas sostenibles y descentralizadas de la energía cuanto antes. Esto, unido a la búsqueda de fuentes de energía renovables competentes para reducir el impacto sobre el clima y cumplir con los objetivos de la Unión Europea en 2050, ha hecho que en estos últimos años se esté planteando con mayor fuerza el uso del hidrógeno como vector energético (Abdin et al. 2020; Fonseca et al. 2019). El bioetanol podría ser una excelente opción para producir hidrógeno a través del reformado con vapor de agua (ESR) por los beneficios ambientales que conlleva (Cortés et al. 2019). Este proceso depende en gran medida del catalizador empleado (centro activo y soporte), y de las condiciones de reacción. El papel del centro activo resulta crítico, ya que no solo debe de tener una buena actividad en la rotura del enlace C-C sino que, además, debe ser selectivo en la producción de hidrógeno y minimizar la formación de coque (Dai et al. 2019; Sun et al. 2018). Así pues, en este trabajo, enmarcado dentro del proyecto SHINE-FLEET, liderado por Técnicas Reunidas, se ha explorado la actividad, selectividad y estabilidad de catalizadores en el reformado con vapor de agua de bioetanol (RVAE), utilizando Ni y Co como metales activos soportados sobre sepiolita natural.

Experimental

La síntesis de los catalizadores de Ni y Co se ha llevado a cabo por impregnación húmeda a volumen de poro empleando como precursores metálicos las sales: $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Todos los catalizadores se han secado en estufa (24h) y se han calcinado a 600°C. Estos materiales han sido caracterizados por diferentes técnicas (DRX, Área BET, TPR, análisis elemental, Raman) para conocer sus propiedades fisicoquímicas más relevantes.

La actividad catalítica se ha estudiado en un reactor de lecho fijo de acero refractario. Previo a la reacción, se reduce el catalizador a 600°C (2h, 100mL/min H_2). El estudio catalítico se realiza a 400-600°C con una vuelta a 400°C para comprobar si existe desactivación.

Resultados y discusión de resultados

La caracterización por TPR muestra un mayor porcentaje de metal reducido, a la temperatura de reducción utilizada (600°C), ligeramente mayor para el caso del Ni (71%). En cuanto al tamaño de las partículas metálicas de Ni, determinado por TEM, es menor que en el caso del Co (4 nm).

En la **Tabla 1** se muestran los resultados obtenidos para ambos catalizadores en el RVAE. Como se puede ver, los dos catalizadores convierten por completo el bioetanol en todo el

rango de temperaturas estudiado (400-600°C). No obstante, encontramos una diferencia importante en la selectividad a productos de reacción, especialmente a bajas temperaturas. Concretamente, el catalizador de Ni presenta selectividades a hidrógeno sensiblemente mayores a 400°C, y bajas producciones de CO, lo que podría estar relacionado con una mayor actividad en la reacción de “water gas shift” del Ni comparado con el Co. En cuanto a la estabilidad, el catalizador de Ni presenta una cierta desactivación, como se deduce de la pérdida de actividad cuando se vuelve a la temperatura inicial de reacción (Ni/Sep, 400R). Dicha desactivación parece que está relacionada con la mayor cantidad de coque que se genera en este catalizador, así como con la mayor sinterización que sufren las partículas metálicas de Ni durante el reformado. También es importante mencionar que la producción de compuestos no deseados como C₂H₂ y C₂H₄O, que se relacionan con la pérdida de actividad, se incrementa significativamente al volver a la temperatura inicial de reacción, sugiriendo que la desactivación también está ocurriendo en el catalizador de Co. Este resultado es de esperar si tenemos en cuenta que en este catalizador también se está generando coque y sinterización las partículas metálicas de Co, aunque ambos sucesos parecen estar dándose en menor extensión que el catalizador de Ni.

Tabla 1 – Variación de la conversión de bioetanol y selectividad a productos de reacción con la temperatura de reacción. Condiciones de reacción: presión atmosférica, WHSV 5,05 h⁻¹ y S/C = 6,5.

Catalizador	T. (° C)	Conv. mol %	Sel., H ₂ mol %	Sel., CH ₄ mol %	Sel., CO mol %	Sel., CO ₂ mol %	Sel., C ₂ H ₄ mol %	Sel., C ₂ H ₄ O mol %
Co/Sep	400	100	55	9,10	16,61	18,81	0,18	0,70
	500	100	73	3,25	2,23	21,79	0,00	0,00
	600	100	73	3,32	4,62	19,54	0,00	0,00
	400R	100	63	10,12	18,23	7,54	0,00	1,43
Ni/Sep	400	100	68	11,11	0,32	20,88	0,07	0,12
	500	100	73	3,08	2,11	21,70	0,00	0,00
	600	100	73	1,68	4,00	21,69	0,00	0,00
	400R	93	56	14,11	18,98	8,99	0,21	1,92

Conclusiones

Se han preparado catalizadores de Ni y Co soportados en sepiolita natural de alta actividad en el RVAE en todo el rango de temperaturas estudiado (400-600°C). Sin embargo, ambos catalizadores presentan signos claros de desactivación, especialmente el basado en Ni, como lo demuestra la mayor formación de coque y porcentaje de sinterización que sufren sus partículas metálicas durante la reacción de reformado. La incorporación de dopantes, que eviten/inhiban la formación de compuestos precursores de coque será necesaria si se quiere aprovechar el gran potencial que presentan estos catalizadores para la producción de H₂ a partir del reformado de bioetanol.

Agradecimientos



El trabajo se enmarca dentro del proyecto MIG-20201034 que ha sido subvencionado por el Centro para el Desarrollo Tecnológico Industrial (CDTI) y cuenta con el apoyo del Ministerio de Ciencia e Innovación.

HIDROGENÓLISIS DE GLICEROL EN FASE ACUOSA CON H₂ PRODUCIDO IN-SITU CON CATALIZADORES DE Ni-Ce-Zr: EFECTO DE LA RELACIÓN Ce/Zr

N. Vera-Hincapie¹, J. L. Ayastuy¹, U. Iriarte-Velasco², M. A. Gutiérrez-Ortiz¹

¹ Universidad del País Vasco UPV/EHU, Sarriena, s/n, 48940 Leioa, Bizkaia

² Universidad del País Vasco UPV/EHU, Paseo de la Universidad 7, 01006 Vitoria, Álava
norberto.vera@ehu.eus

El calentamiento global provocado por el uso de materias primas no renovables para la obtención de energía y productos químicos, hace imperativo reemplazar dichas materias primas por otras renovables, como la biomasa. El glicerol, abundante subproducto en la producción de biodiesel, se puede usar como fuente de carbono para la producción de combustibles y productos químicos, impulsando así la economía circular. A partir del reformado acuoso (APR) de glicerol se puede producir H₂ y, modificando las características ácidas de la superficie del catalizador, éste puede ser consumido in-situ en la hidrogenólisis de glicerol, produciendo compuestos químicos de alto valor añadido. En consecuencia, este proceso tándem tiene un potencial relevante en la transición hacia una economía baja en carbono y sostenible. En este proceso las características de los catalizadores determinan la distribución de los productos obtenidos. Los catalizadores de Ni y Ce-Zr, activos para la producción de H₂ mediante APR de glicerol, no han sido estudiados en la reacción tándem.

En este trabajo se explora el efecto de la composición CeO₂-ZrO₂ en catalizadores NiCe_{1-x}Zr_xO₂ preparados mediante coprecipitación con NaOH, usando CTBA (bromuro de cetiltrimetilamonio) como director de estructura. El contenido de Ni ha sido fijado en 10% (en peso) y se ha variado x=0, 0.15, 0.30, 0.50, 0.70, 0.85, 1.0. Los sólidos se han calcinado a 500 °C durante 4 h. Los sólidos, tanto calcinados como reducidos, se han caracterizado por diferentes técnicas para determinar sus propiedades físico-químicas. El rendimiento catalítico se ha evaluado en un reactor de lecho fijo a 235 °C y 35 bar, alimentando 10% glicerol en agua y operando a 12 h⁻¹, con el catalizador reducido a 600 °C. Se han analizado tanto los productos gaseosos (μGC) como los productos líquidos (TOC, GC-FID).

En la **Tabla 1** se muestran algunas de las propiedades físico-químicas de los catalizadores.

Tabla 1. Características físico-químicas de los catalizadores sintetizados. En paréntesis valores para los catalizadores reducidos.

Catalizador	Ni (%)	S _{BET} (m ² /g)	d _{NiCeZr} (nm)	d _{Ni⁰} (nm)	Densidad de sitios ácidos (μmol _{NH3} /m ²)
NiCeO ₂	9,5	177 (60)	6,0 (5,3)	n.a.	1,16
NiCe _{0.85} Zr _{0.15} O ₂	9,3	161 (100)	5,7 (4,7)	n.a.	1,23
NiCe _{0.70} Zr _{0.30} O ₂	8,4	146 (116)	4,7 (4,4)	10,0	1,18
NiCe _{0.50} Zr _{0.50} O ₂	9,1	183 (157)	3,6 (3,4)	7,9	0,80
NiCe _{0.30} Zr _{0.70} O ₂	8,4	213 (170)	3,1 (3,5)	12,3	0,64
NiCe _{0.15} Zr _{0.85} O ₂	9,2	235 (190)	1,6 (2,4)	11,4	0,48
NiZrO ₂	7,0	230 (162)	5,8 (4,4)	10,3	1,22

n.a.: no analizado

En los sólidos calcinados, la superficie específica depende de la composición del sólido, siendo mínima para Ce/Zr=70/30. El tamaño y volumen de los poros aumentan con el contenido en Ce. Al ser reducidos la superficie específica aumenta con el contenido de Zr. Para los sólidos que contienen Ce, la densidad de sitios ácidos aumenta con el contenido en Ce hasta x=0,70, y permanece invariable para contenidos mayores, con una densidad similar que en el catalizador NiZrO₂. Sin embargo, su fortaleza disminuye con el contenido en Ce. La ausencia de picos de CeO₂ y ZrO₂ en los espectros XRD indican formación de una

disolución sólida, para todas las composiciones. Sin embargo, para $x \geq 0,70$ se evidencia segregación de NiO. El desplazamiento a mayores ángulos de los picos a medida que aumenta el contenido de Zr corrobora la formación de disoluciones sólidas.

En la **Figura 1A** se observa cómo la conversión de glicerol disminuye con el contenido de Ce, destacando una conversión del glicerol del 87% para NiZrO₂. A medida que aumenta el contenido de Ce, disminuye el rendimiento a líquidos, mientras el rendimiento a gases pasa por un mínimo para el catalizador con $x=0,70$. De acuerdo a la **Figura 1B**, el producto principal es el propilenglicol (excepto para el catalizador con $x=0,7$) con una selectividad cercana al 60% para $x \leq 0,3$, seguido de la hidroxiacetona, producto primario de la deshidratación del glicerol. En menor medida se detectan etanol y etilenglicol, los cuales contabilizan más del 96% de los moles de C en el producto líquido. El rendimiento a hidrógeno es muy bajo (<6%) y es ligeramente mayor para contenidos elevados de Zr. Todos los catalizadores producen metano (máximo $y_{CH_4}=3,8\%$, para $x=0$), inevitable con catalizadores de níquel. Excepto para $x=0,85$, la relación $H_2/CO_2 < 2$. Todos estos índices indican que estos catalizadores han producido H₂ por APR, y que parte de él se consume en la hidrogenólisis, dando lugar a productos líquidos con menor relación O/C que el glicerol.

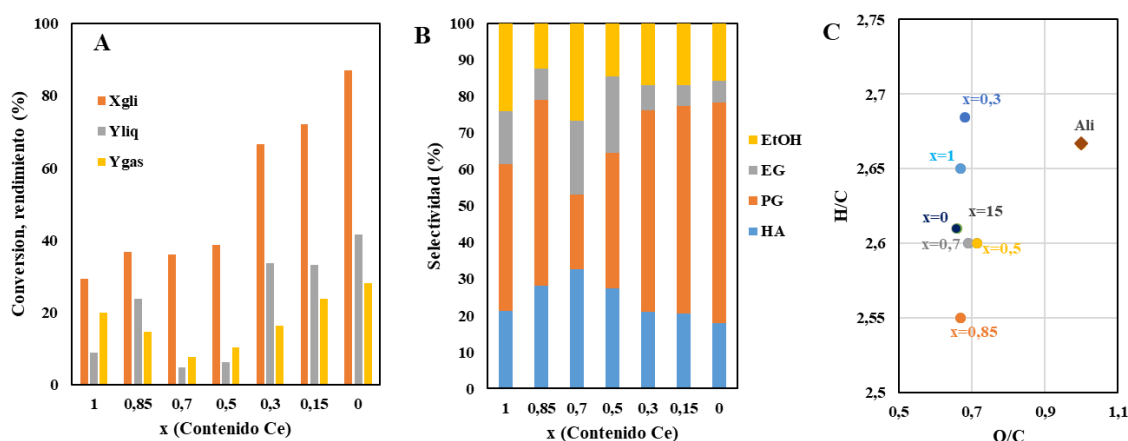


Figura 1. Efecto de la composición Ce-Zr en (A) conversión de glicerol y rendimiento a líquidos y gases, (B) selectividad a productos líquidos, (C) en la relación O/C de los productos líquidos.

En la **Figura 1C** se muestra el diagrama de Van Krevelen para los compuestos líquidos producto de la reacción. Destaca que todos los catalizadores son eficientes para desoxigenar, con un 29-34% menor contenido en oxígeno que el glicerol alimentado. Las mayores diferencias radican en la relación H/C, entre 2,55 ($x=0,85$) y 2,68 ($x=0,3$).

Tras ser usados en reacción, los catalizadores con mayor contenido en Ce ($x \geq 0,50$) presentan picos de difracción de rayos X debidos a hidroxicarbonatos de cerio, lo que indica transformación del soporte. Los catalizadores con $x \geq 0,50$ usados son los que sufren mayor deterioro en la superficie específica S_{BET} , con una disminución entre 50% y 27% para $x=1$ y $x=0,50$, respectivamente. Tras reacción, en todos los catalizadores que contienen cerio aumenta el tamaño de Ni⁰, indicando que una posible desactivación de los catalizadores se da por aglomeración de la fase activa.

Agradecimientos

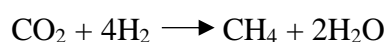
Este trabajo está financiado por el Proyecto PID2019-106692RB-I00 financiado por MCIN/AEI /10.13039/501100011033. NVH agradece la ayuda de MINECO por su ayuda FPI (BES-2017-081580).

CATALYSTS DESIGN FOR CO₂ METHANATION BEYOND IDEAL CONDITIONS: UPGRADING OF BIOMASS GASIFICATION STREAMS

G. Torres-Sempere, L. F. Bobadilla, L. Pastor-Perez, J. A. Odriozola, T. R. Reina

*Inorganic Chemistry Department; Material Science Institute, University of Seville-CSIC,
Avda. Americo Vesputio 49, Sevilla, 41092, Spain
g.torres.sempere@csic.es*

CO₂ concentration has been increasing in the last decades due to the industrial overproduction and anthropogenic emissions, being a crucial factor in the rise of global warming. Finding ways of valorising the CO₂ produced in the effluent of numerous industries, is critical if a circular economy with zero waste production is to be implemented in our society. Moreover, production synthetic natural gas (SNG) from CO₂ originating from biomass gasification (**Eq. 1**) has attached more attention due to the actual global energy instability. However, one of the main drawbacks is that these effluents are composed not just by CO₂, but with other compounds such as CO, CH₄ and H₂O among others (**figure 1**). For this purpose, three different Ni-Rh-based catalysts supported over CeAl has been synthesised by wet impregnation method. In addition, CaO and BaO were added on two of the three catalysts as promoters. These catalysts have been tested under three different reaction conditions named: Ideal (CO₂/H₂), dry gasification surrogate (CO₂/H₂/CO/CH₄) and wet gasification surrogate (CO₂/H₂/CO/CH₄/H₂O) to study the behaviour of the design catalytic systems for a potential downstream upgrading.



Eq. 1

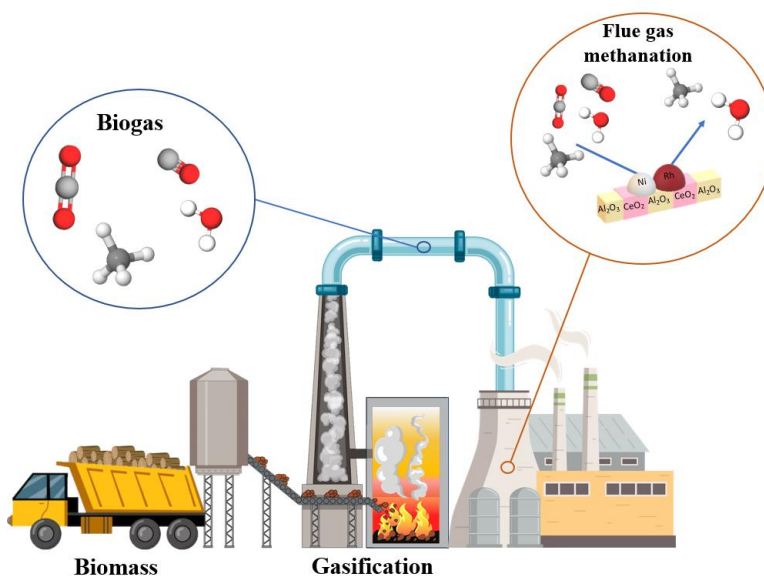


Figure 1. Representation of the process of valorisation of gasification effluents from biomass by CO₂ methanation of biogas.

CO₂ conversion and selectivity towards CH₄ in ideal conditions is represented in figure 2., presenting practically a 100% selectivity towards CH₄ in the whole range of temperature. Even though selectivity to methane in non-ideal conditions cannot be calculated as CO is used as reactant, this is practically full converted to methane (> 98% CO conversion). CO₂ conversion of the three catalytic systems almost achieve the thermodynamic equilibrium at

higher temperatures in the three reaction conditions. It can be noticed that when the other reactants are introduced, CO₂ conversion is almost reduced by half (as well as the thermodynamic equilibrium). This is explained by the fact that CO is ideally converted to methane rather than CO₂, consuming the H₂ and preventing the whole conversion of CO₂. Nevertheless, this opens a new field as the remaining CO₂ of the effluent can be captured and converted to SNG using dual-functional materials by transient stages operations, leveraging the total effluent. In this scenario CaO and BaO doped catalysts can be an optimal strategy for this purpose(1). In addition, the presence of water seems to not affect the catalytic activity as a stability test of 48 hours at 300 °C using wet gasification surrogate was performed over NiRh and NiRhCaO catalysts and no loss in activity was detected.

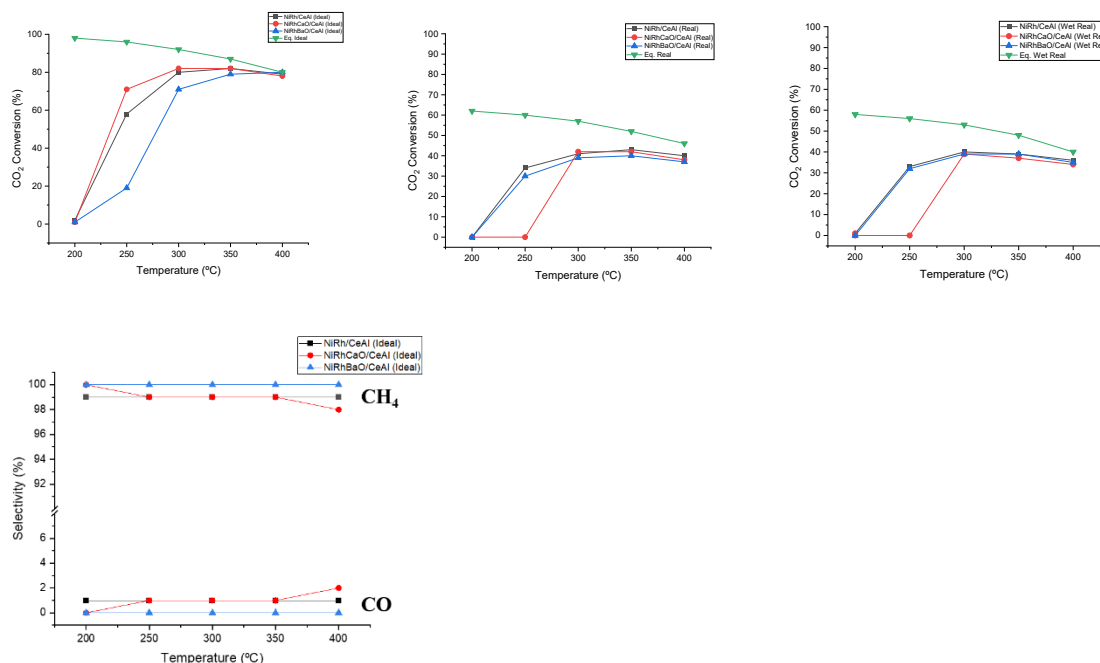


Figure 2. CO₂ conversion under the three reaction conditions and CH₄ selectivity in ideal conditions.

Bibliography

1. Dunstan MT, Donat F, Bork AH, Grey CP, Müller CR. CO₂Capture at Medium to High Temperature Using Solid Oxide-Based Sorbents: Fundamental Aspects, Mechanistic Insights, and Recent Advances. *Chem Rev.* 2021;121(20):12681–745.

CATALIZADORES DE Pt/CeO₂. EFECTO DE LA MORFOLOGÍA Y DE LA MODIFICACIÓN CON LANTÁNIDOS (La, Pr, Tb) SOBRE SU COMPORTAMIENTO EN LA REACCIÓN DE WATER GAS-SHIFT INVERSA

A. Molina¹, D. Goma¹, R. Nuez¹, G. Blanco¹, A. Aguinaco², E. Blanco², S. Collins³, D. Motta⁴, S. Khannyra¹, M.A. Cauqui¹, J.J. Calvino¹

¹*Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica y Química Inorgánica, Facultad de Ciencias, Universidad de Cádiz, Puerto Real (Cádiz), Spain*

²*Departamento de Física de Materia Condensada, Facultad de Ciencias, Universidad de Cádiz, Puerto Real (Cádiz), Spain*

³*INTEC, CONICET, Santa Fe, Argentina*

⁴*Advanced Photon Source, Argonne National Laboratory, Lemont (Illinois), USA*
alvaro.molina@uca.es

El dióxido de carbono (CO₂) es uno de los principales causantes del efecto invernadero y, por lo tanto, la reducción de las emisiones de CO₂ para combatir el cambio climático es un reto importante en la actualidad. Para ello, se han desarrollado 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, por ejemplo, el metano, o el monóxido de carbono, un importante precursor de combustibles.

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 selectiva de CO₂ 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 [1].

La evaluación de la interacción metal-soporte va a enfocarse desde dos aspectos clave. El primero, el efecto de los distintos planos cristalográficos del CeO₂ mediante el control de la morfología de las nanopartículas (Figura 1) [2]. Específicamente se ensayarán nanocubos (NC), nanorods (NR) y nano-octaedros (NO). El segundo aspecto implicará el estudio del efecto de la deposición de capas epitaxiales ultrafinas de lantánidos (La, Pr, Tb), en una concentración total 10% molar, con el objetivo de modificar las propiedades redox y ácido-base de estos nanóxidos.

La impregnación a humedad incipiente fue el método utilizado para depositar tanto el platino como la capa de óxido de lantánido. El estudio de la composición química macroscópica fue realizado por ICP-OES y la identificación de la fase cristalina mediante DRX, mostrando en todos los casos la fase fluorita característica del CeO₂. Por otra parte, la caracterización redox se llevó a cabo utilizando experimentos cuantitativos de TPR en hidrógeno, mientras que la técnica de XPS fue la utilizada para conocer la composición y el estado de oxidación de los elementos en superficie.

La dispersión metálica fue examinada a nivel macroscópico mediante EXAFS y espectroscopía infrarroja de adsorción de CO, y a nivel atómico mediante STEM-HAADF-XEDS. En ambos casos se evidenció la alta dispersión que presentaba el platino sobre los soportes. Tras el estudio de los diferentes catalizadores, se observó que tanto el cambio en las superficies cristalográficas expuestas, como la incorporación de las capas superficiales

de lantánidos, produce diferencias en la cantidad de CO_2 convertido y en la selectividad que presentan las muestras hacia *water-gas shift* inversa (RWGS) o hacia metanación. A modo de ejemplo, aunque tendencias similares se observaron para las demás morfologías, en la Figura 2 se muestran los resultados obtenidos para los catalizadores con morfología tipo nano-octaedro, donde la muestra que mejor rendimiento obtuvo fue la modificada con lantano. En la Tabla 2, se resumen los resultados de actividad catalítica para los catalizadores del tipo Pt/Pr-CeO₂ a 400°C, donde puede evidenciarse que la selectividad a CO se ve afectada según el tipo de morfología utilizada, siendo en este caso la morfología tipo nanocubos la más selectiva a CO.

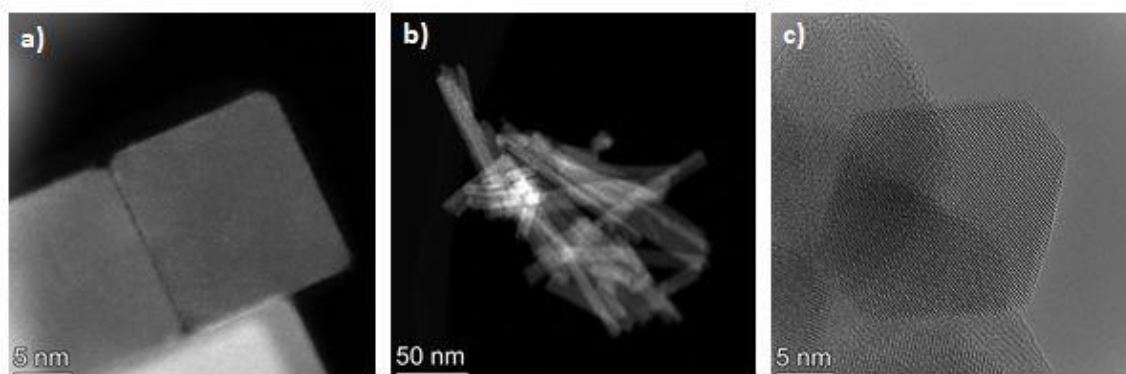


Figura 1. Imágenes TEM/STEM-HAADF de las diferentes morfologías: a) nanocubos, b) nanorods y c) nano-octaedros.

Tabla 1. Resultados de actividad catalítica para los catalizadores del tipo Pt/Pr-CeO₂ a 400°C.

Catalizador	Conversión (%)	Selectividad CO (%)	Selectividad CH ₄ (%)
Pt/Pr-CeO ₂ NC	46,4	92,7	7,3
Pt/Pr-CeO ₂ NR	41,1	78,2	21,8
Pt/Pr-CeO ₂ NO	42,2	85,5	17,5

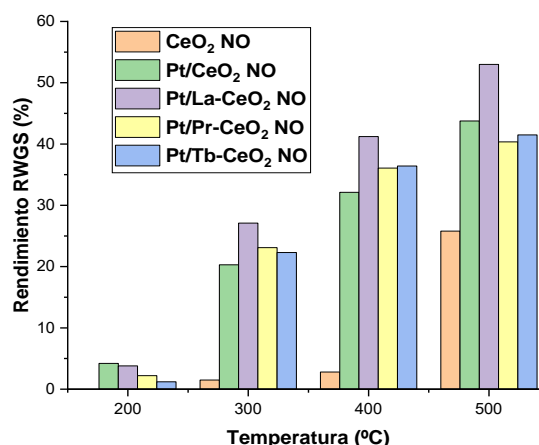


Figura 2. Resultados de actividad catalítica para los nano-octaedros modificados con los distintos óxidos lantánidos

Agradecimientos

Este trabajo ha sido realizado con el apoyo del proyecto PID2020-113006-RB-I00 financiado por MCIN/AEI/10.13039/501100011033. Los estudios TEM/STEM fueron realizados en el DME- UCA, nodo de la Infraestructura Integrada de Microscopia Electrónica de Materiales (ELECMI).

Referencias

- [1] Zhao, Z., et al., 2021, Applied Catalysis B: Environmental, 291, 120101.
- [2]. Liu, Y., Li, Z., Xu, H., & Han, Y., 2016, Catalysis Communications, 76, 1-6.

ORGANOSÍLICES MESOPOROSAS ORDENADAS (PMO) CON UNIDADES DE FTALOCIANINAS DE COBALTO EN SU ESTRUCTURA PARA LA FOTORREDUCCIÓN DE CO₂

M.A. Navarro Núñez¹, S. Sain², M. Wünschek³, C. M. Pichler^{3,4}, F.J. Romero-Salguero¹, D. Esquivel¹, S. Roy²

¹*Departamento de Química Orgánica, Instituto Químico para la Energía y el Medioambiente (IQUEMA), Facultad de Ciencias, Universidad de Córdoba, Campus de Rabanales. Edificio Marie Curie, 14071 Córdoba, España*

²*School of Chemistry, The University of Lincoln, Green Lane, Lincoln LN6 7TS, UK.*

³*Institute of applied Physics, TU Vienna, Wiedner Hauptstraße 8-10, 1040 Vienna, Austria*

⁴*Centre of electrochemical and surface technology, Viktor Kaplan Straße 2, 2700 Wiener Neustadt, Austria
q32nanum@uco.es*

El cambio climático, inducido por el gran aumento de CO₂ atmosférico, unido a la gran demanda global de energía, han promovido un interés generalizado en el desarrollo de nuevas tecnologías para la conversión de CO₂. En este sentido, una de las estrategias más prometedoras se basa en el empleo de la energía solar para la conversión de CO₂ en productos de alto valor añadido. Desde el trabajo pionero de Lehn y col., donde complejos de renio actuaban como fotosensibilizador y catalizador en el proceso de fotorreducción del CO₂, se ha estudiado una gran variedad de complejos metálicos en procesos electro- y fotocatalíticos para la transformación de CO₂ a CO o ácido fórmico. El uso de complejos metálicos tiene algunas ventajas, tales como su relativa facilidad de síntesis, alta selectividad y bajos potenciales de reducción. Debido a ello, la heterogeneización de este tipo de complejos metálicos sobre soportes sólidos constituye una estrategia prometedora desde el punto de vista del reciclado del catalizador. Como soportes, los materiales ordenados porosos son clave en el diseño de catalizadores heterogéneos ya que facilitan la difusión de los reactivos al centro metálico, a la vez que permiten el reciclado del catalizador durante sucesivos ciclos catalíticos.

Las ftalocianinas de cobalto (CoPc) han sido ampliamente estudiadas desde los años 70 en la reducción electrocatalítica del CO₂. Durante la última década, estos complejos de cobalto han sido exitosamente inmovilizados en electrodos, materiales reticulares y semiconductores. Concretamente, la incorporación de CoPc en materiales ordenados y con elevadas áreas superficiales como los COFs (Covalent Organic Frameworks) o los MOFs (Metal Organic Frameworks) ha dado lugar a resultados catalíticos prometedores en la reducción de CO₂. En este contexto, los materiales periódicos mesoporosos ordenados (PMOs), con estructuras altamente ordenadas, elevadas áreas superficiales y volúmenes de poro, constituyen una alternativa como soportes de ftalocianinas de cobalto para la reducción fotocatalítica de CO₂.

El objetivo de esta investigación es la síntesis de un nuevo material PMO con unidades de ftalocianinas de cobalto en su estructura que actúe como catalizador en la reducción fotocatalítica de CO₂ a CO, en presencia de un fotosensibilizador y un agente de donador de electrones.

El catalizador (CoPc-PMO) ha sido sintetizado mediante el método de co-condensación entre el precursor comercial 1,2-bis(trietoxisilil)etano (BTEE) y un nuevo precursor silánico, (CoPc-NCO), previamente sintetizado. Para la síntesis de este nuevo precursor silánico los grupos -OH presentes en un complejo de ftalocianina han sido funcionalizados con 3-(trietoxisilil)propil isocianato.

El espectro de difracción de rayos X del material CoPc-PMO muestra los picos de difracción (100), (110) y (200), característicos de un ordenamiento hexagonal ($p6mm$) (**Figura 1a**). Las isotermas de adsorción-desorción de N_2 son de tipo IV, características de los sólidos mesoporosos. Éstas muestran un salto a presiones $P/P_0 = 0.4 - 0.8$ y una amplia distribución de poro, entre 2 y 10 nm (**Figura 1b**). El material muestra un valor de área superficial, diámetro de poro y volumen de poro de $949 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, 3.4 nm y $1.1 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, respectivamente. La incorporación de las unidades de ftalocianinas y de los puentes etano en la estructura del PMO se confirmó mediante espectroscopias ATR-FTIR, Raman, UV-vis y XPS.

La actividad catalítica de CoPc-PMO se evaluó en la reacción de fotorreducción de CO_2 a CO, en presencia de $Ru(bpy)_3(PF_6)_2$ como fotosensibilizador y trietanolamina (TEOA) como sustancia donadora de electrones (**Figura 1c**). Diferentes variables, como cantidad de catalizador, carga de cobalto en el material PMO y la presencia de 3-dimetil-2-fenil-2,3-dihidro-1H-benzo[d]imidazol (BIH) como agente donador de electrones en la reacción, se evaluaron en la reducción fotocatalítica de CO_2 . Los resultados catalíticos más relevantes mostraron que CoPc-PMO produce $0.51 \mu\text{mol/g}$ de CO lo que equivale a un TON de 111 tras 2 h de irradiación. Sin embargo, la adición de BIH como donador de electrones aumentó hasta $6.35 \mu\text{mol/g}$ la producción de CO (TON 1377).

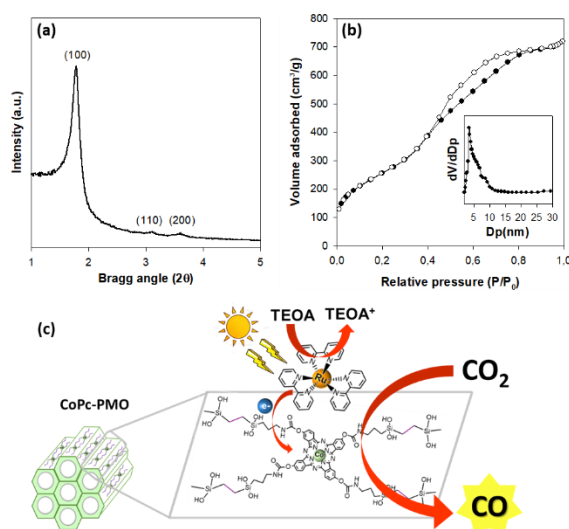


Figura 1. Difractograma de rayos X (a) e isotermas de adsorción-desorción de N_2 del material CoPc-PMO (b). Esquema de reacción para la fotorreducción de CO_2 a CO en presencia de $Ru(bpy)_3(PF_6)_2$ y TEOA como fotosensibilizador y donador de electrones, respectivamente (c).

Agradecimientos

Los autores desean agradecer el apoyo financiero del Gobierno de Andalucía (proyecto ProyExcel_00492 y grupo FQM-346), al Ministerio de Ciencia e Innovación del Gobierno de España (proyectos RTI2018-101611-B-I00 y PDC2022-133973-I00) y Fondos Feder. Asimismo, también agradece al personal técnico del Instituto Químico para la Energía y el Medioambiente (IQUEMA) y del Servicio Central de Apoyo a la Investigación (SCAI) de la Universidad de Córdoba.

EMPLEO DE MICROEMULSIONES EN LA REACCIÓN CATALÍTICA DE ETERIFICACIÓN DE LA GLICERINA CON TERT-BUTANOL

R. Estevez, M. Madrid-Salvador, L. Aguado-Deblas, F.J. López-Tenllado, F.M. Bautista

*Departamento de Química Orgánica, Instituto Químico para la Energía y el Medioambiente (IQUEMA),
Universidad de Córdoba, Campus de Excelencia Internacional Agroalimentario CeiA3, Edificio Marie
Curie, E-14014, Córdoba, España
restevez@uco.es*

La obtención de aditivos oxigenados a partir de la biomasa, para su empleo en (bio)combustibles, está siendo ampliamente estudiada en los últimos años. Entre las reacciones objeto de estudio para la obtención de aditivos, la eterificación de la glicerina con tert-Butanol ha adquirido especial relevancia, ya que rinde diferentes productos, como los mono-tert-butil-glicerol-éteres (MTBGs), di-tert-butil glicerol éteres (DTBGs) y tri-tert-butil glicerol éter (TTBG). La mezcla de DTBGs y TTBG es conocida como “high-éteres” (h-GTBE) y, adicionados al diesel y/o biodiésel reducen la emisión de partículas, dióxido de carbono, etc. Esta reacción, que requiere de catálisis ácida, está controlada en el equilibrio, siendo uno de los principales factores limitantes el hecho de que en cada paso de la reacción se genera agua como subproducto y, en presencia de los centros ácidos, provoca la hidrólisis de los éteres formados, revirtiendo el equilibrio hacia los reactivos. Hasta la fecha, se han seguido diferentes estrategias para eliminar el agua de la reacción, como el empleo de membranas permeoselectivas o el uso de zeolitas absorbentes de agua. En el presente trabajo, se ha evaluado la posibilidad de emplear microemulsiones como medio de reacción (fase apolar, fase polar, surfactante), que permitan la difusión del agua formada en cada paso de la reacción hacia la parte polar de la microemulsión, de forma que no limite la producción de los h-GTBE.

Tras la realización de numerosos ensayos de solubilidad, así como de estabilidad de las microemulsiones estudiadas frente a la temperatura, las proporciones óptimas para la formación de la microemulsión deseada fueron las siguientes. Para un volumen de reacción de 20.8 mL:

- Fase apolar: 8 g de diésel.
- Fase polar: 3.4 g de tert-Butanol, 0.8 g de glicerina, 0.8 g de agua, 0.4g de acetonitrilo y 0.04 g de catalizador, usando como catalizador homogéneo ácido sulfúrico (A) y como heterogéneo una resina ácida de intercambio iónico comercial, la Amberlita 15 (A-15).
- Surfactante no iónico: 7.6 g de Synperonic 91/6 (S91/6).

La elección del diésel como fase apolar se debe a que los aditivos oxigenados productos de la reacción, principalmente los h-GTBE, tienen como objetivo mejorar la combustión del diésel. Por tanto, estos productos son solubles en dicho diésel y conforme se van formando, pueden ir pasando de la parte polar de la microemulsión a la parte apolar (diésel). Por su parte, el acetonitrilo se ha añadido con el fin de que reaccione con el agua, subproducto de la reacción, para dar lugar a la acetamida, de manera que parte del agua que se forma también puede eliminarse por reacción química, permitiendo un desplazamiento del equilibrio hacia los productos de interés.

La reacción de eterificación de la glicerina con tert-Butanol se ha llevado a cabo en un reactor a presión conectado a una sonda de temperatura. La frecuencia de agitación se fijó en 350 rpm y el tiempo de reacción en 24 h.

La identificación de los productos se ha llevado a cabo por cromatografía de gases y la cuantificación a partir del aislamiento de los productos de interés, siguiendo el procedimiento que aparece esquematizado en la Figura 1. En una primera etapa, se ha procedido a la ruptura de la microemulsión mediante la adición de 5 mL de agua. A continuación, se evaluaron diferentes disolventes orgánicos (2-propanol, isobutanol, 1-butanol, 3-metilbutanol y hexano) para intentar separar los posibles compuestos orgánicos que pudieran encontrarse en la fase acuosa, eligiéndose finalmente el hexano. Ambas fases se han analizado por cromatografía de gases. En el caso de la fase acuosa, una vez corroborada la ausencia de compuesto orgánico, se desecha. La fase orgánica final está constituida por hexano, diésel, y los éteres producto de la reacción (MTBGs, DTBGs y TTBG). Finalmente, se ha llevado a cabo la separación y aislamiento de los diferentes productos que conforman la fase orgánica mediante cromatografía en columna.

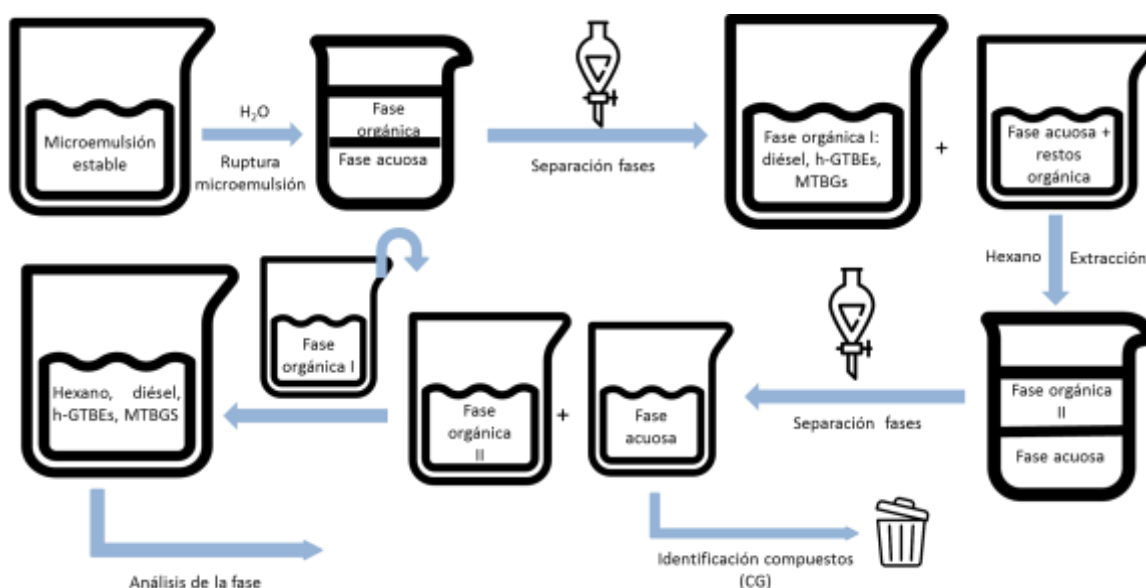


Figura 1. Esquema de aislamiento de los compuestos de interés, incluyendo la ruptura de la microemulsión y la separación de las fases, acuosa y orgánica.

La reacción objeto de estudio se ha llevado a cabo, en primera instancia, empleando catálisis homogénea (ácido sulfúrico) obteniéndose los siguientes resultados de conversión de la glicerina ($X_G = 22\%$) y de selectividad a los h-GTBE y MTBGs, 46% y 54%, respectivamente. Cabe destacar la alta selectividad obtenida a los h-GTBE, muy superior a la obtenida por el método convencional ($\sim 20\%$), empleando una disolución de relación molar tert-Butanol/Glicerina 4/1 similar y utilizando la misma cantidad de catalizador. Este hecho, por tanto, parece corroborar la eficacia de la microemulsión en el desplazamiento del equilibrio de la reacción a los productos de interés. Resultados análogos de conversión y selectividad a los productos de interés h-GTBE ($X_G = 18\%$ y $S_{h-GTBE} = 50\%$) se han obtenido empleando catálisis heterogénea, utilizando en este caso la Amberlita-15. Como conclusión, podemos destacar el aumento de los valores de selectividad a los h-GTBEs, claramente superiores a los reportados en bibliografía utilizando un método tradicional de reacción, tipo batch, corroborando la eficacia de la microemulsión en el desplazamiento del equilibrio de la reacción hacia los productos de interés.

Agradecimientos

MCIN/AEI (Proyecto PID2019-104953RB-I00), MCIN/AEI y Unión Europea "NextGenerationEU/PRTR" (Proyecto TED2021-132224B-I00) y Junta de Andalucía - Proyecto de Excelencia - Ref. P18-RT-4822 y fondos FEDER.

PRODUCCIÓN DE 1,5-PENTANODIOL A PARTIR DE DIHIDROPIRANO DERIVADO DE LA BIOMASA

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

Los α,ω -dioles son compuestos químicos con diferentes aplicaciones en la producción de acrilatos, poliuretanos, plastificantes, etc. Hoy en día se sintetizan a partir del petróleo, requiriendo muchas separaciones y altos costes¹. Obtener estos α,ω -dioles desde la biomasa constituiría un alternativa más verde y atractiva². Entre las rutas de síntesis de 1,5-pentanodiol (1,5-PDO) desde furfural (FUR), una de las más relevantes implica cuatro pasos: 1) hidrogenación de FUR a tetrahidrofurfuril alcohol (THFA); 2) deshidratación de THFA a dihidropirano (DHP); 3) hidratación de DHP a 2-hidroxi-tetrahidropirano (2-HY-THP); y 4) hidrogenación de 2-HY-THP a 1,5-PDO³ (figura 1).

En este estudio, los últimos dos pasos serán integrados en una reacción “one-pot”. Sin embargo, esta combinación conlleva reacciones secundarias, como la hidrogenación del doble enlace en DHP para dar tetrahidropirano (THP) (figura 1). Para superar este inconveniente, se estudia la evolución de los rendimientos de THP y 1,5-PDO con una serie de catalizadores bimetalicos RuSn_x/C.

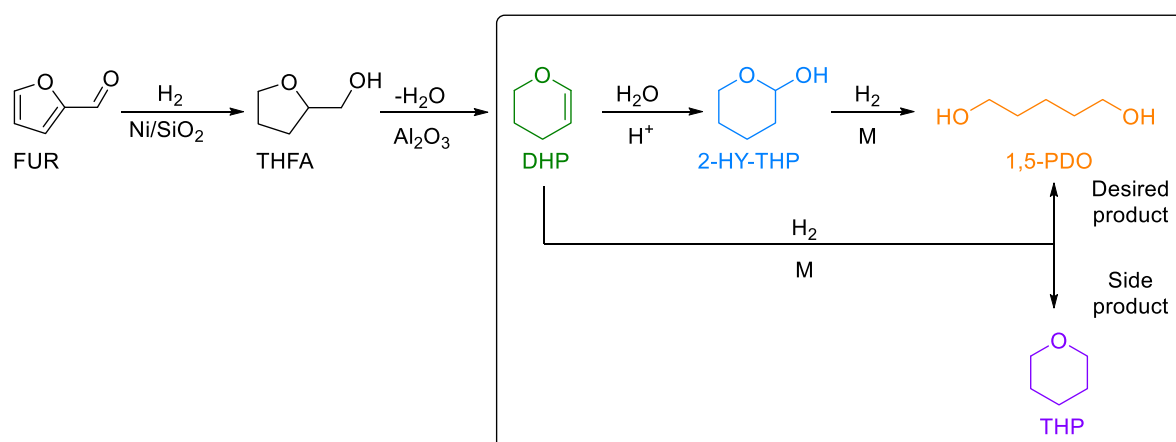


Figura 1: Síntesis de 1,5-PDO a partir de FUR

Experimental

Se sintetiza una serie de catalizadores bimetalicos de RuSn_x/C, con un 5 wt% de Ru y unas relaciones atómicas Ru:Sn de 1:0.25, 1:0.5, 1:1 y 1:2. Se midió la actividad catalítica de la serie, tanto seca como reducida, en un reactor batch a 125°C.

Resultados

Se han encontrado diferencias al comparar la actividad catalítica de los catalizadores reducidos y secos en la síntesis de 1,5-PDO desde DHP. Todos los catalizadores alcanzaron un 100% de conversión de DHP, sin embargo, los catalizadores reducidos dieron mayores rendimientos al producto secundario THP. Además, al aumentarse la cantidad de Sn en el catalizador, su capacidad de hidrogenación se reduce. Por otro lado, el catalizador de Ru/C seco dio mayores rendimientos a THP que a 1,5-PDO, al igual que los catalizadores reducidos. No obstante, al aumentar la cantidad de Sn, el rendimiento a 1,5-PDO siguió la

misma tendencia, alcanzando un 81% de rendimiento de 1,5-PDO y sólo un 11% de rendimiento de THP, usando RuSn/C seco (figura 2). Los catalizadores han sido caracterizados por XRD, TPR, XPS e isothermas de adsorción de N₂ para poder explicar su actividad catalítica.

Tanto las isothermas de adsorción de N₂ como los XRD no sugieren que haya diferencias significativas en la serie de catalizadores. Los XRD no muestran fases cristalinas, lo que indica que los metales están altamente dispersos en el soporte. Sin embargo, en los experimentos de TPR, se observa cómo el pico máximo de reducción se desplaza a mayores temperaturas al aumentar el contenido de Sn. Esto indica que hay una interacción entre ambos metales, que puede ser corroborado por XPS, donde se observa un desplazamiento en las energías de ligadura.

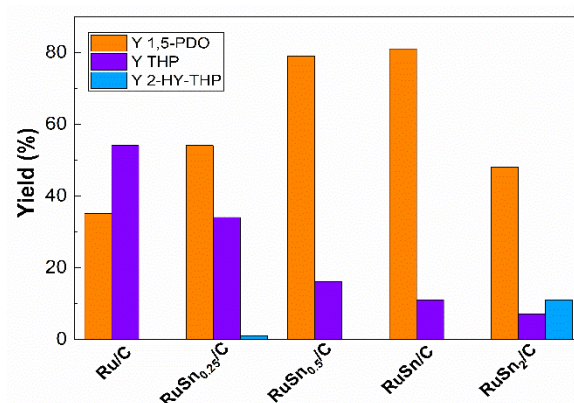


Figura 2: Conversión de DHP a 1,5-PDO con catalizadores de RuSn_x/C secos. Condiciones: 125°C, 2h, 40 bar H₂, 20% wt DHP, 5.5% wt cat/DHP

En conclusión, el Sn disminuye la capacidad reductora del Ru a lo largo de la serie RuSn_x/C. Esto afecta principalmente a la producción de THP, mientras que los rendimientos de 1,5-PDO siguen aumentando a bajas cantidades de Sn. Cuando la cantidad de Sn es lo bastante grande, la menor capacidad reductora del Ru puede ser observada tanto en el rendimiento de THP como el de 1,5-PDO.

Agradecimientos

Se agradece al proyecto Fraction (Nº 101023202) de la Unión Europea, y a los proyectos de la agencia estatal de investigación PLEC2021-007793 y PID2021-122736OB-C41 por financiar esta investigación.

Bibliografía

- [1] Mariscal, R.; Maireles-Torres, P.; Ojeda, M.; Sádaba, I.; López Granados, M. *Energy Environ. Sci.* 2016, 9 (4), 1144–1189.
- [2] Barnett, K. J.; McClelland, D. J.; Huber, G. W. *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2017, 5 (11), 10223–10230.
- [3] Brentzel, Z. J.; Barnett, K. J.; Huang, K.; Maravelias, C. T.; Dumesic, J. A.; Huber, G. W. *ChemSusChem* 2017, 10 (7), 1351–1355.

CATALIZADORES BIFUNCIONALES BASADOS EN HIERRO Y ZEOLITA PARA LA HIDROGENACIÓN DE CO₂ A HIDROCARBUROS

R. Murciano, A. Martínez

Instituto de Tecnología Química, Universitat Politècnica de València-Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Avenida de los Naranjos s/n, 46022 Valencia, España
amart@itq.upv.es

1. Introducción

La hidrogenación de CO₂ capturado en combustibles y productos químicos de valor añadido empleando H₂ renovable es una de las tecnologías CCU (*Carbon Capture and Utilization*) más atractivas para mitigar las emisiones de CO₂ y sus consecuencias sobre el calentamiento global responsable del cambio climático [1]. En este contexto, la síntesis de hidrocarburos líquidos (C₅₊) es especialmente interesante debido a que su elevada densidad energética posibilitaría el almacenamiento y transporte de grandes cantidades de excedentes de energía renovable en forma de energía química. La hidrogenación directa de CO₂ a hidrocarburos líquidos puede llevarse a cabo empleando catalizadores de Fe adecuadamente promovidos con metales alcalinos (Na, K), ya que éstos son activos tanto para la reducción de CO₂ a CO mediante la reacción inversa de desplazamiento de gas de agua (*RWGS: reverse water-gas shift*) como para la posterior hidrogenación de CO a hidrocarburos vía síntesis de Fischer-Tropsch (FT) [2]. Sin embargo, la distribución de los hidrocarburos formados está limitada por la distribución ASF inherente a los procesos de FT, además de que su naturaleza principalmente lineal es poco adecuada para su uso como combustible. Estas limitaciones pueden evitarse mediante el uso de catalizadores bifuncionales en los que el catalizador de Fe se combina con una zeolita que permite la obtención de hidrocarburos específicos en mayor selectividad mediante catálisis ácida [3]. La distribución de hidrocarburos final en este tipo de catalizadores dependerá de las condiciones de reacción y, especialmente, de las propiedades del componente zeolítico. Así, en este trabajo se estudia el efecto de diferentes propiedades de la zeolita (topología, acidez, tamaño de cristal, mesoporosidad, etc.) en catalizadores bifuncionales Fe+zeolita para la hidrogenación directa de CO₂ a hidrocarburos.

2. Experimental

En el estudio se emplearon tanto zeolitas de origen comercial como sintetizadas y modificadas en el laboratorio (en forma H⁺). En concreto se utilizaron 5 zeolitas de distinta topología (nombradas según su código IZA), 2 de poro grande (BEA, MOR) y 3 de poro medio (FER, MWW, MFI). En el caso de MFI se emplearon 6 zeolitas con distintas propiedades ácidas y texturales. Los catalizadores bifuncionales se prepararon por mezcla física de un catalizador FeK/ γ -Al₂O₃ (20% peso de Fe, K/Fe=1 mol/mol) y zeolita en una proporción másica 1:1. Los materiales se caracterizaron por ICP-OES, XRD, adsorción de N₂, ²⁷Al MAS NMR, XPS, FTIR-piridina y SEM/TEM. Los experimentos de hidrogenación de CO₂ se llevaron a cabo en un reactor de lecho fijo a 400 °C, 30 bar, H₂/CO₂=3.1 mol/mol, GHSV=4.7 L_{CO₂+H₂}/(g_{cat-Fe}·h) y TOS~9 h, previa reducción de los catalizadores en flujo H₂ a 400 °C durante 8 h. Los productos se analizaron mediante GC en línea con el reactor.

3. Resultados y Discusión

El origen y propiedades de la serie de zeolitas estudiadas se muestran en la Tabla 1. Por otra parte, en la Figura 1 (por simplicidad, en el eje x solo se indica el nombre de la zeolita en el catalizador bifuncional) se comparan los resultados de selectividad (en base C) en el estado *pseudo*-estacionario (TOS=5-9 h) para el catalizador de Fe solo y los bifuncionales con zeolitas de distinta topología. La conversión de CO₂ (52-54%) y la selectividad a CO (10-

12%) es similar en todos los casos debido a que estos parámetros vienen determinados por el catalizador de Fe. En los catalizadores bifuncionales, los efectos más relevantes son un aumento en la selectividad a olefinas C_2-C_4 en la zeolita BEA-17 (de 30 a 35%) y a hidrocarburos líquidos (C_{5+}) en la zeolita MFI-31 (de 40 a 50%) con respecto al catalizador de Fe solo, además de aumentar notablemente el grado de ramificación de los hidrocarburos.

Tabla 1. Nomenclatura, origen y propiedades físico-químicas de las zeolitas empleadas.

Nomenclatura	Origen	Relación Si/Al	A_{BET} (m^2/g)	A_{meso} (m^2/g)	V_{micro} (cm^3/g)	Acidez Brønsted ^a ($\mu mol/g$)
BEA-17	CP814c (Zeolyst)	17	565	155	0.20	201
MOR-8	CBV21A (Zeolyst)	8	432	22	0.20	402
FER-8	CP914c (Zeolyst)	8	298	26	0.13	655 ^b
MWW-11	Síntesis hidrotermal	11	474	127	0.17	176
MFI-10	TZP302A (Tricat)	10	368	13	0.17	464
MFI-22	CBV5020 (Zeolyst)	22	374	61	0.16	295
MFI-31	CBV8020 (Zeolyst)	31	389	46	0.17	152
MFI-112	CBV28014 (Zeolyst)	112	369	43	0.16	79
MFI-meso	Desilicación de MFI-22	21	547	324	0.11	87
MFI-nano ^c	Síntesis hidrotermal	45	464	129	0.16	68

^a FTIR-piridina a 250 °C. ^b NH_3 -TPD. ^c Tamaño medio de cristal= 20-40 nm (FESEM).

La mayor selectividad de la zeolita MFI-31 a la fracción líquida C_{5+} se debe principalmente a la capacidad de esta zeolita para aromatizar las olefinas formadas en el catalizador de Fe. De hecho, el 53% de los hidrocarburos C_{5+} obtenidos con esta zeolita son aromáticos, de gran valor para la industria petroquímica. Por tanto, en el siguiente paso se estudió la influencia de las propiedades de la zeolita MFI (Tabla 1) en la formación de aromáticos. Los resultados obtenidos (Figura 2) mostraron que la formación de aromáticos viene determinada fundamentalmente por la acidez Brønsted, aunque también se observó un efecto significativo de la mesoporosidad (en zeolitas de acidez similar). Así, la mayor selectividad a aromáticos (66% en C_{5+}) se obtuvo para la zeolita más ácida MFI-10 (Figura 2).

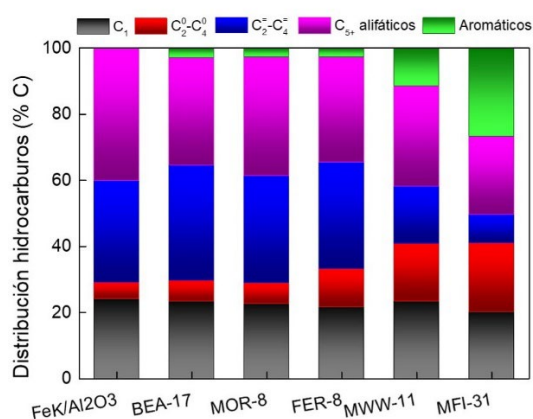


Figura 1. Influencia de la estructura de la zeolita en la distribución de hidrocarburos.

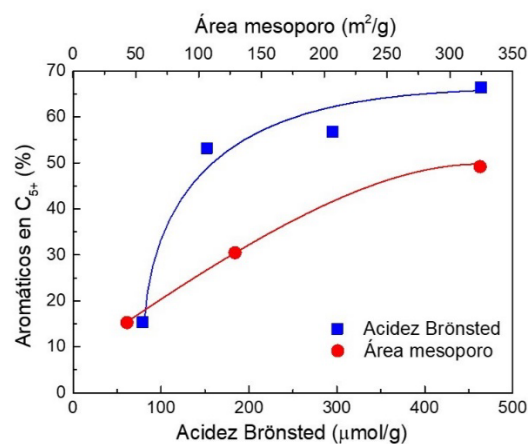


Figura 2. Efecto de acidez y mesoporosidad en la formación de aromáticos sobre zeolita MFI.

En este estudio se muestra que la selectividad a un determinado tipo de hidrocarburo en la hidrogenación de CO_2 por catálisis bifuncional requiere un ajuste fino de las propiedades del componente zeolítico, especialmente la topología, la acidez Brønsted y la mesoporosidad.

Agradecimientos

Se agradece a la UE la financiación de este trabajo mediante el proyecto eCOCO2 (H2020, GA No. 838077).

Referencias

- [1] E.C. Ra, K.Y. Kim, E.H. Kim, H. Lee, K. An, J.S. Lee, ACS Catal. 10 (2020) 11318-11345.
- [2] W. Wang, S. Wang, X. Ma, J. Gong, Chem. Soc. Rev. 40 (2011) 3703-3727.
- [3] J. Wei, Q. Ge, R. Yao, Z. Wen, C. Fang, L. Guo, H. Xu, J. Sun, Nature Commun. 8 (2017) 15174.

NANOPARTÍCULAS DE NiO-CeO₂ SOPORTADAS SOBRE MONOLITOS DE CARBÓN PREPARADOS MEDIANTE IMPRESIÓN 3D PARA LA REACCIÓN DE METANACIÓN DE CO₂

I.Martínez-López¹, J.C. Martínez-Fuentes¹, J. Bueno-Ferrer¹, A. Davó-Quiñonero¹, E. Guillén-Bas¹, E. Bailón-García², D. Lozano-Castelló¹, A. Bueno-López¹

¹ Departamento de Química Inorgánica. Universidad de Alicante, Carretera de San Vicente s/n, Alicante.

² Departamento de Química Inorgánica. Universidad de Granada, Avenida de la Fuente Nueva s/n. Granada.

ivan.martinez1@ua.es

Introducción

La reacción de metanación de CO₂ se conoce desde principios del siglo XX, pero en los últimos años se le ha prestado más atención debido a que se ha propuesto como una ruta potencial para disminuir las emisiones de CO₂, produciendo además un combustible valioso y que tiene un gran interés para el sector energético como es el CH₄. Los catalizadores de Ni están entre los más activos y económicos para llevar a cabo esta reacción, y el óxido de cerio mejora la dispersión de los metales soportados e involucra al oxígeno del cerio en los procesos redox que ocurren durante la reacción catalizada.

Este trabajo tiene dos objetivos principales, por un lado, estudiar el efecto del tamaño de partícula de la fase activa NiO-CeO₂, comparando nanopartículas con fase activa sintetizada sin controlar el tamaño. Las nanopartículas están recibiendo una atención significativa en la investigación relacionada con la ciencia y tecnología de materiales, y son de especial interés para aplicaciones de catálisis. Los catalizadores aplicados a reacciones catalíticas heterogéneas suelen consistir en nanopartículas metálicas o de óxidos metálicos dispersas sobre un soporte de gran área superficial. El tamaño de las nanopartículas afecta el rendimiento del catalizador porque la estructura de la superficie y las propiedades electrónicas pueden cambiar en este rango de tamaño y, por lo tanto, las reacciones pueden ser sensibles al tamaño de las partículas. Por otro lado, estudiar cómo afectan los diseños de los soportes de carbón obtenidos mediante impresión 3D en los que se soportan las fases activas, utilizando dos diseños que modifican la fluidodinámica del gas en su interior.

Experimental

Se prepararon dos fases activas del 12% de Ni en CeO₂ mediante un método convencional de impregnación y calcinación (Ref) y mediante un método sol-gel para obtener nanopartículas (NP). Se fabricaron dos monolitos de carbón empleando dos estructuras de canales (honeycomb y circular) imprimiendo moldes mediante impresión 3D y polimerizando en dichos moldes una resina carbonizable de resorcinol-formaldehído. Los experimentos catalíticos se realizaron empleando 200 mg de fase activa soportada en cada monolito de carbón y un caudal total de 200 mL/min con 40% H₂, 10% CO₂ y 50% N₂. Los gases se analizaron mediante un analizador AwifLEX Cool+.

Resultados y discusión

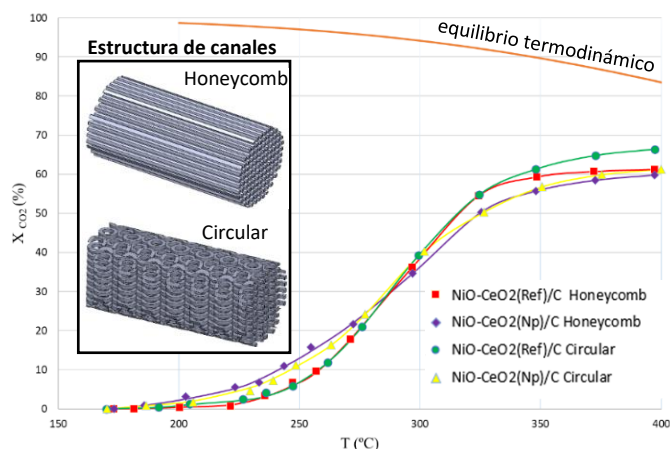


Figura 1. Conversión de dióxido de carbono a metano X_{CO_2} (%) en función de la temperatura T (°C) .

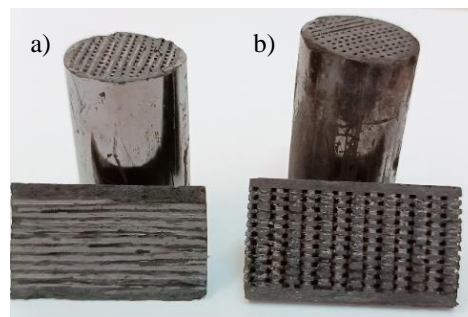


Figura 2. Monolitos integrales de carbón preparados mediante impresión 3D con los dos tipos de canales: a) honeycomb y b) circulares.

En la Figura 1 se muestran los resultados catalíticos de conversión de CO₂ a CH₄ con la temperatura, tanto para los catalizadores con fase activa referencia como para las nanopartículas, ambas soportadas sobre monolitos de carbón con estructura de canales honeycomb o circular. Se observa que cuando la reacción se lleva a cabo a temperaturas bajas y hay control químico de la velocidad de reacción, independientemente de la estructura de canales que tenga el monolito, las nanopartículas son más activas que la fase activa de referencia, lo que está de acuerdo con nuestros resultados previos. Sin embargo, a temperaturas altas, cuando la reacción ocurre en control difusional de la velocidad, la fase activa con partículas más grandes (Ref) alcanza mayores conversiones, en especial el catalizador de referencia con el monolito con una estructura circular de canales. Esto se atribuye a que las nanopartículas se dispersan mejor en la matriz de carbón, quedando parcialmente inaccesibles al gas en condiciones de control difusional en las que los reactivos no consiguen acceder a toda la estructura porosa del soporte. Sin embargo, las partículas grandes (Ref) quedan más próximas a los canales por los que circula principalmente el gas. Asimismo, la estructura tridimensional de canales de tipo circular favorece que los gases circulen en régimen turbulento, favoreciendo adicionalmente el contacto con la fase activa Ref respecto a la estructura monodimensional tipo honeycomb.

Estos resultados permiten concluir que el diseño integral de un catalizador debe tener en cuenta tanto las características fisicoquímicas de la fase activa como la estructura de canales del soporte, y la impresión 3D es una herramienta de suma utilidad para fabricar soportes mejorados alternativos a los convencionales tipo honeycomb.

Agradecimientos

A la Generalitat Valenciana por los proyectos CIPROM/2021/74 y MFA/2022/036 y al Ministerio de Ciencia e Innovación por los proyectos TED2021-129216B-I00, PDC2022-133839-C22, PID2019-105960RB-C22 y RYC2021-034791-I.

PREPARATION OF CATALYSTS USING METAL-ORGANIC-FRAMEWORKS AS TEMPLATES FOR PHOTO-THERMAL CO₂ METHANATION

A. Echarte¹, R. Rodríguez¹, F. Almazán¹, M. Lafuente², M. Imizcoz¹, I. Pellejero¹, and Luis M. Gandía¹

¹*Institute for Advanced Materials and Mathematics (InaMat2), Universidad Pública de Navarra – Nafarroako Unibersitatea Publikoa (UPNA-NUP), Edificio Jerónimo de Ayanz, Campus de Arrosadia, 31006 Pamplona-Iruña, Spain.*

²*Universidad de Zaragoza (UNIZAR) Campus San Francisco, 50014, Zaragoza, Spain
amaya.echarte@unavarra.es*

Anthropogenic emission of greenhouse gases is causing an extraordinary increment of atmospheric CO₂ levels leading to the rise of global temperature in a very short period of time. Carbon-neutral fuels obtained from CO₂ directly captured from air or other sources such as biomass or organic wastes is considered a very promising way of mitigating overall carbon emissions. For this purpose, one of the most interesting processes for recycling anthropogenic CO₂ is the Sabatier reaction, which consists of the exothermic hydrogenation of carbon dioxide to produce methane and water.

Photo-thermal catalysis is the synergistic combination of photo- and thermochemical processes that occur under broad solar spectrum illumination of a catalyst, resulting in the promotion of the chemical reaction. Looking for the enhancement of these properties, in the recent years, the use of metal-organic frameworks (MOFs) as templates or precursors for the manufacture of heterogeneous catalysts has gained attention. MOFs-derived materials can be obtained upon thermal treatment under inert gas atmosphere to produce carbonaceous solids, or under oxidizing atmospheres to obtain metallic oxides.

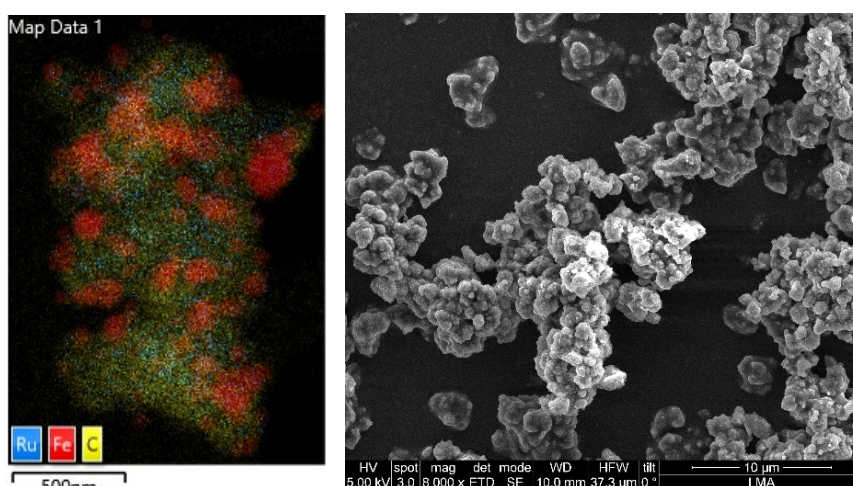
We have prepared MOF-derived catalysts by controlled thermal treatment of different as-synthesized MOFs: UiO-66 (Zr-based MOF), Fe-BTC and Fe-BDC. The addition of controlled quantities of different dopants (Ru, Co, Ni) during the synthesis has resulted in the encapsulation of these elements in the MOFs' frameworks. **Table 1** summarizes the synthesis parameters of doped MOFs used as precursors for the catalysts under study. The as-synthesized hybrid structures were thermally treated under inert and oxidative atmospheres to obtain hybrid carbonaceous catalysts and mixed oxides respectively. **Figure 1** shows TEM-EDS and SEM images of a Fe-BTC MOF doped with Ru.

Table 1. Summary of doped-MOFs' synthesis conditions before thermal treatments

MOF	Dopant	Metal precursors	Organic linker	Solvent	Temperature (°C)	Time (h)
Fe-BDC	Co	FeCl ₃ · 6H ₂ O CoCl ₂ · 6H ₂ O	H ₂ BDC-OH	DMF, EtOH, H ₂ O	130	12
	Cu	FeCl ₃ · 6H ₂ O CuCl ₂ · 2H ₂ O	H ₂ BDC-OH	DMF, EtOH, H ₂ O	130	12
Fe-BTC	Ru	FeCl ₂ · 4H ₂ O RuCl ₃ · 3H ₂ O	H ₂ BTC	H ₂ O	RT	24
UiO-66	Co / Ni /	ZrCl ₄				
	Ru	CoCl ₂ · 6H ₂ O NiCl ₂ · 6H ₂ O RuCl ₃ · 3H ₂ O	H ₂ BDC-OH	DMF	100	48

Selected materials were tested for the catalytic photo-thermal conversion of CO₂ to CH₄. Methanation experiments were conducted in a continuous flow (feed flow rate of 5 sccm and 1:4 CO₂ to H₂ molar ratio) reactor at temperatures from 80 to 300 °C.

Temperature and light illumination were modified during the experiments in order to see their effect in the photo-thermal conversion of CO₂. **Figure 2** depicts the transformation of CO₂ in a photo-thermal experiment of a Ru doped ZrO₂ catalyst, which was obtained after a controlled calcination of as-synthesized Ru-UiO-66 MOF, and temperature profile followed during the experiment. This catalysts calcined at 600 °C was able to hydrogenate CO₂ to CH₄ with production rates up to 65 mmolCH₄·g_{cat}⁻¹·h⁻¹, CH₄ yield of 80% and nearly 100% selectivity at 300 °C. The effect of the illumination was investigated with this catalyst using a high-power visible led. A CO₂ conversion enhancement from 18% to 38% was measured when 24 sun of visible LED radiation was applied, mainly due to the increase of the temperature as a result of to the efficient absorption of the radiation received. MOF-derived Ru@ZrO₂ catalysts have resulted to be noticeably active materials for the photo-thermal hydrogenation of CO₂ for the purpose of the production of carbon-



neutral methane.

Figure 1. Carbon-derived Fe-Ru-BTC. Left: STEM-EDS. Right: SEM

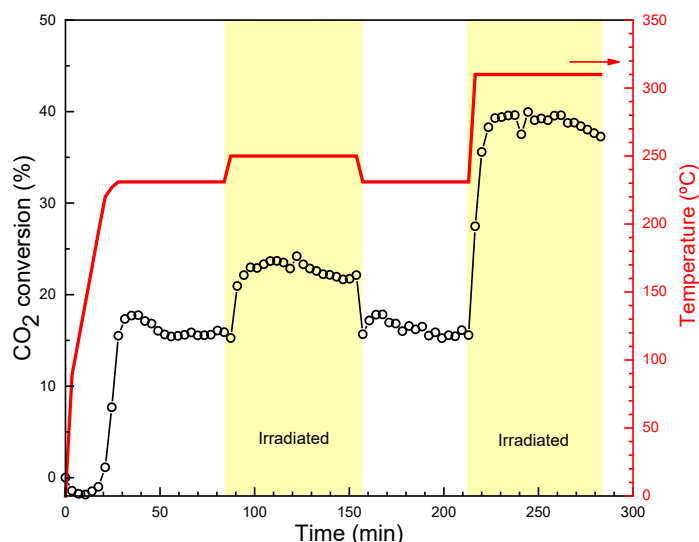


Figure 2. CO₂ conversion during a photo-thermal experiment of a Ru doped ZrO₂ catalyst prepared from controlled calcination of as-synthesized Ru-UiO-66 MOF.

Agradecimientos

Financial support: PID2019-106687RJ-I00, PID2021-127265OB-C21, PLEC2022-009221 and TED2021-130846B-I00). M.L. and M.I. thank Spanish Ministerio de Universidades and Unión Europea-NextGenerationEU for the postdoctoral "Margarita Salas" and FPU 18/01877 grants, respectively. A.E. thanks Universidad Pública de Navarra for the predoctoral fellowship. National Facility ELECMI ICTS, node Laboratorio de Microscopías Avanzadas (LMA) at Universidad de Zaragoza.Sección.

COMPORTAMIENTO DE CATALIZADORES Ni y Ru SOPORTADOS SOBRE HIDROTALCITAS EN LA REACCIÓN DE METANACIÓN DE CO₂: IDENTIFICACIÓN DE LAS ESPECIES ACTIVAS Y ASPECTOS CINÉTICOS

Z. Boukha, J.A. De Diego, U. De La Torre, J.R. González-Velasco

*Universidad del País Vasco/Euskal Herriko Unibertsitatea, Barrio Sarriena S/N, 48940, Leioa (Bizkaia)
juanra.gonzalezvelasco@ehu.eus*

Introducción

Existe un amplio consenso de que el calentamiento global es una consecuencia directa de la emisión con niveles elevados de los gases de efecto invernadero (GEI). En concreto, debido a su alta capacidad de absorción de la radiación solar, así como al incremento continuo de su producción, estos últimos provocan un aumento sistemático de la temperatura global. Se apunta a la actividad humana como el factor principal causante de estas emisiones, derivadas de la quema de combustibles fósiles para la generación de energía. Por ejemplo, el auge del uso de los dispositivos electrónicos ha incrementado notablemente el consumo eléctrico en las últimas décadas, así como la emisión de CO₂. A nivel global, se estima que las emisiones de CO₂ constituyen el 60% del total de los GEI. Por lo tanto, la implementación de estrategias para la reutilización del CO₂ emitido se presenta como un hito fundamental con el fin de reducir sus concentraciones globales actuales a niveles aceptables¹.

Entre las estrategias consideradas para reducir las emisiones de CO₂ a la atmósfera, su captura y utilización para la producción de combustibles u otros productos químicos, utilizando hidrógeno renovable, presenta una de las opciones más atractivas². Los catalizadores basados en Ru y Ni han sido utilizados ampliamente en la metanación de CO₂ debido a su alta actividad. No obstante, depositar bajos contenidos de los mismos sobre los materiales porosos implica la preparación de sistemas con alta dispersión metálica y que ofrecen alta resistencia de la fase activa a la sinterización bajo las condiciones severas de la reacción. Como un factor destacable, estudios anteriores asociaron su buena prestación catalítica a la naturaleza del soporte, así como el tipo de la interacción metal-soporte. En este sentido, los óxidos mixtos derivados de las hidrotalcitas (HT) han sido ampliamente probados debido a sus propiedades ventajosas. Por ejemplo, se ha mostrado que los catalizadores de Ni soportados sobre hidrotalcita (HT) presentan una excelente actividad en la reacción de metanación, superando a los basados en soportes tradicionales³. En este trabajo se estudia el efecto de la carga metálica (Ni y Ru) sobre las propiedades fisicoquímicas y la actividad de los catalizadores soportados sobre HT de tipo Mg-Al. Asimismo, se ha realizado un estudio cinético sobre la formulación óptima para identificar la vía del mecanismo más prevalente en la formación de CH₄ durante la hidrogenación de CO₂.

Experimental

En primer lugar, se pretrató en aire una hidrotalcita comercial (relación molar 3:1 Mg:Al; Sigma-Aldrich) a 600 °C durante 3 h (5 °C/min). Posteriormente, se realizó la incorporación de la fase activa (Ni o Ru) mediante impregnación húmeda con diferentes cantidades de acetilacetato de níquel (II) (98 % en peso; Sigma Aldrich) o acetilacetato de rutenio (III) (99 % en peso; Sigma Aldrich) para preparar catalizadores de Ni/HT con cargas de 5-30 % en peso de Ni y Ru/HT con cargas de 1-5% en peso de Ru. Las muestras resultantes se trataron en aire a 500 °C durante 4 horas (5 °C/min) y

posteriormente se sometieron a tratamientos de reducción en un flujo de 20% H₂/He durante 2 h a 800 °C y 500 °C para las muestras de Ni/HT y Ru/HT, respectivamente. Todos los catalizadores se caracterizaron mediante ICP-AES, XRD, fisisorción de N₂, H₂-TPR, CO₂-TPD, XPS y microscopía HAADF-X EDS. Los catalizadores activados (160-250 μm) se han sometido a ensayos preliminares de actividad en la reacción de metanación de CO₂. La temperatura de reacción ha sido comprendida entre 200-500 °C, alimentando una relación H₂:CO₂ de 4:1, balanceada con He para un flujo total de 125 cm³ min⁻¹ (30000 cm³ g⁻¹ h⁻¹).

Resultados

La Figura 1a muestra las curvas de actividad a distintas temperaturas durante la reacción de metanación de CO₂ para los catalizadores Ni/HT preparados. Los resultados muestran que los catalizadores con 15-30% en peso de Ni alcanzan el equilibrio termodinámico a 400 °C. Curiosamente, las muestras con 15 y 20% en peso de Ni exhiben un desempeño catalítico similar y el mejor entre los catalizadores preparados, alcanzándose un 84% de conversión de CO₂ a 350 °C. Ambas muestras lograron una conversión de CO₂ del 50% a 325 °C y una selectividad hacia CH₄ superior al 95% a partir de 300 °C. También, el catalizador óptimo (15%Ni/HT) se sometió a ensayos de estabilidad (90 horas) a 350 °C, donde la pérdida de actividad detectada fue únicamente del 2%. La Figura 1b muestra una imagen TEM de alta resolución del catalizador seleccionado, que permitió medir la dispersión de Ni en el catalizador mediante el conteo de partículas, mientras que el análisis EDX mostró la distribución de los diferentes elementos presentes en la superficie del catalizador. Finalmente, el estudio cinético realizado en el rango de temperatura de 270-300 °C (Figura 1c) evidencia la prevalencia de la ruta del formiato para la descripción del mecanismo de la reacción de metanación sobre el catalizador 15%Ni/HT.

Agradecimientos

Los autores agradecen al Ministerio de Ciencia e Innovación de España (Proyecto PID2019-105960RB-C) y Gobierno Vasco (Proyecto T15029-22) por su apoyo económico.

Referencias

- [1] Centi, G.; Quadrelli, E.A.; Perathoner, S., *Energy Environ. Sci.* 2013, **6**, 1711–1731.
- [2] Huynh, H.L.; Yu, Z. *Energy Technol.* 2020, **8**, 1901475.
- [3] Giorgianni, G.: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2020, **22**, 18788-18797.

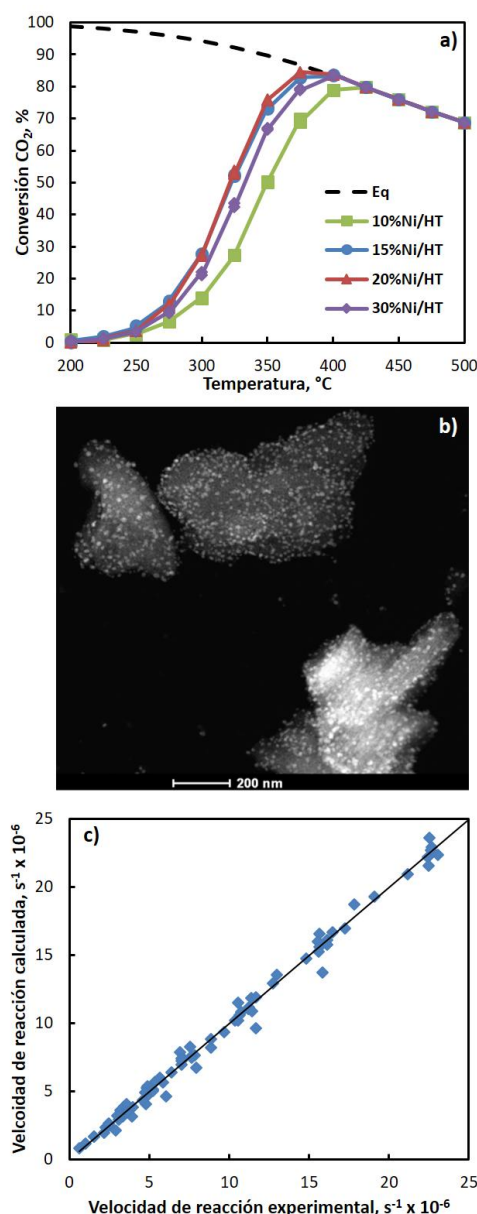


Figure 1. a) Actividad de los catalizadores Ni/HT en la reacción de metanación de CO₂; b) Imagen TEM del catalizador 15%Ni/HT reducido a 800 °C; c) Grafico de paridad de la ecuación mecanística propuesta para el catalizador 15%Ni/HT, correspondiente a la ruta del formiato.

VALORIZACIÓN DE FURFURAL HACIA PRODUCTOS DE ALTO VALOR AÑADIDO CON ARCILLAS PILAREADAS CON ZrO_2 O Al_2O_3

S. Es Sih, J.A. Cecilia, C. García-Sancho, F. Franco-Duro, R. Moreno-Tost, P. Maireles-Torres

Universidad de Málaga, Departamento de Química Inorgánica, Cristalografía y Mineralogía, Málaga 29071, España
jacecilia@uma.es

El agotamiento de los combustibles fósiles ha dado lugar a la búsqueda y desarrollo de nuevas fuentes de energía y productos químicos. De las potenciales fuentes, la biomasa lignocelulósica se ha perfilado como una alternativa interesante por su alta disponibilidad y bajo coste. Centrándonos en la fracción hemicelulosa, la hidrólisis de esta fracción da lugar a sus respectivos monómeros, principalmente xilanos, que pueden deshidratarse con el uso de catalizadores ácidos, obteniéndose furfural.

El furfural se considera un producto muy valioso ya que se pueden obtenerse una amplia gama de productos valiosos a partir de diferentes reacciones. En el caso de las reacciones de hidrogenación, el furfural se puede hidrogenar para formar alcohol furfurílico utilizando un catalizador de Lewis. Este compuesto muestra un gran interés ya que se utiliza en el campo de los polímeros. Sin embargo, la coexistencia de acidez de tipo Lewis y Brønsted puede dar lugar a una serie de reacciones en cadena donde se obtengan diversos productos de interés comercial entre los que podemos destacar los levulinatos de alquilo o la γ -valerolactona. En el presente estudio, se seleccionaron dos esmectitas (montmorillonita y saponita) para incorporar polioxocaciones de Al y Zr para formar arcillas pilareadas, donde dichos pilares son de Al_2O_3 o ZrO_2 . Estos materiales se han caracterizado por difracción de rayos X, adsorción-desorción termoprogramada, espectroscopía fotoelectrónica de rayos X

o espectroscopía de infrarrojos o desorción termoprogramada de amoniaco. Los datos más representativos de caracterización muestran como las especies de Al_2O_3 y ZrO_2 se insertan entre las láminas de montmorillonita y saponita. Esto causa una delaminación de la estructura laminar de estas esmécticas dando lugar a unas estructuras más desordenadas. La formación de los pilares junto a la delaminación causa que los materiales obtenidos tengan una superficie más alta que las arcillas de partida. A su vez, la incorporación de pilares de Al_2O_3 y ZrO_2 también causa un aumento de la acidez total. En el caso de los materiales con ZrO_2 se observó una mayor proporción de centros de acidez tipo Brønsted que en el caso de los catalizadores con pilares de Al_2O_3 . Los estudios catalíticos a diferentes temperaturas de reacción mostraron que a baja temperatura se obtiene principalmente alcohol furfurílico y isopropil furfuril eter, mientras que a temperatura más alta empieza a observarse levulinato de isopropilo y en algún caso γ -valerolactona. La comparación entre los diversos catalizadores mostró como las arcillas pilareadas con ZrO_2 presentaban una actividad catalítica y se observa una mayor proporción de levulinato de isopropilo y γ -valerolactona. Estos indica que la presencia de los pilares proporciona una mayor actividad catalítica. Al comparar entre las montmorillonita y saponita, los pilares de ZrO_2 parecen ser más activos en la saponita. Esto probablemente se debe a que la saponita es más rica en Mg en su capa octaédrica y los catalizadores básicos también promueven la reacción de transferencia catalítica de hidrógeno (Figura 1).

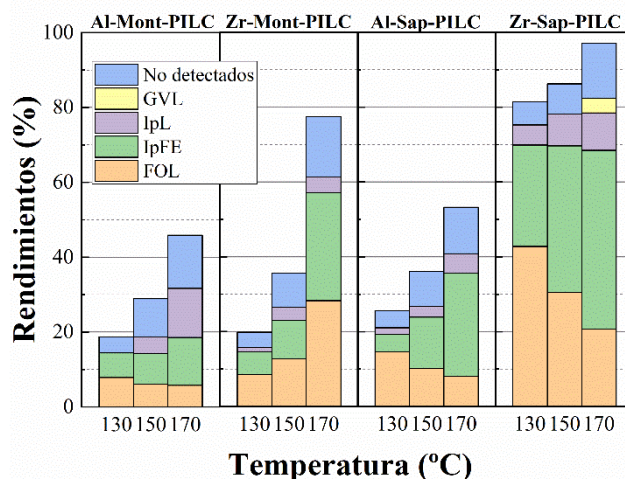


Figura 1. Valorización de furfural en productos de alto valor añadido. Condiciones de reacción: 130-170 °C, 6 h, relación molar i-pOH/furfural = 50, relación en peso furfural/catalizador 1.

El estudio de la cinética de estos catalizadores a 170 °C muestra como la conversión aumenta a medida que se incrementa el tiempo de reacción siendo el catalizador más activo Zr-Sap-PILC, el cual alcanza una conversión casi total tras 6 horas de reacción. En cambio, el catalizador que presenta menos actividad es Al-Mont-PILC. De aquí, se puede deducir que los pilares de ZrO_2 y el uso de saponita son las más adecuadas para alcanzar altos valores de conversión. Con relación al patrón de selectividades, el alcohol furfurílico se forma a tiempos cortos de reacción, tras ello se observa una caída de este y la formación de i-propil furfuril eter, el cual también decae para obtenerse levulinato de isopropilo. Esto implica que tienen lugar una serie de reacciones consecutivas, tal y como se ha indicado en otros estudios anteriores en bibliografía.

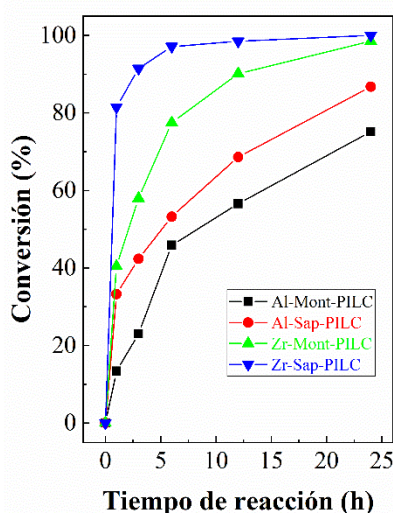


Figura 2. Conversión de furfural en productos de alto valor añadido. Condiciones de reacción: 170 °C, relación molar i-pOH/furfural = 50, relación en peso furfural/catalizador 1.

Agradecimientos

Los autores agradecen a los fondos FEDER (UMA20-FEDERJA-044 y UMA20-FEDERJA88) y al Ministerio de Ciencia e Innovación (PID2021-122736OB-C42) por su financiación.

MULTI-COMPONENT MATERIALS BASED ON MWW-TYPE ZEOLITES LAYERS AND MgAlCe HYDROTALCITES

C. Esteban, U. Diaz

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

Designing and preparing new multi-component catalysts with specific properties and reactivity have become decisive in obtaining products with high industrial value using efficient and sustainable synthetic routes. For this purpose, the aim of this study is linking different components in the same structure to benefit from the advantages and physicochemical characteristics of each component and to generate new properties due to the synergy and cooperative effects established between them.

Lamellar materials are crucial to obtaining these multifunctional catalysts. These types of materials are versatile in modifying their morphology and textural properties by altering the order and spatial arrangement of the individual sheets that form them. Likewise, their composition and reactivity can be changed by including organic or inorganic compounds on the surface and interlamellar space.

Mg-Al oxides are one of the most widely used solids in catalysis. It is due to their number of basic sites, high thermal resistance, and high specific surface area. In addition, Mg-Al layered double oxides (MgAl-LDH) are usually modified by the incorporation of a third atom. This could be improving the catalytic properties, modifying the acid-base sites.

In this study, different multi-component materials have been prepared from MWW-type zeolitic layers. Considering its silicoaluminate nature and using the appropriate synthesis conditions, it was possible to prepare in situ nanometric sub-domains of MgAlCe hydrotalcite-type on the surface and inside the semi-cavities and microporous channels present in the individual MWW layers, favoured by the tetrahedral units of aluminium present in the zeolitic structure.

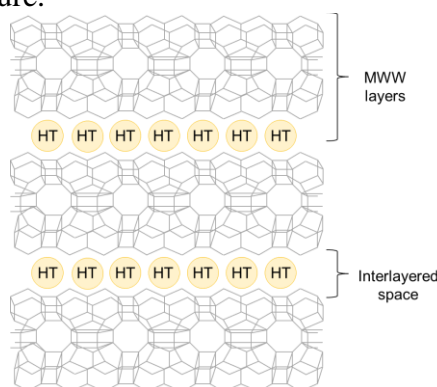


Figure 1. Scheme of the structure of materials.

Acknowledgements

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

References

- [1] Shamzhy, M., Gil, B., Opanasenko, M., Roth, W. J. & Čejka, J. *ACS Catal.* **11**, 2366–2396 (2021).
- [2] Zhang, F., Lu, B. & Sun, P. *Int. J. Hydrogen Energy* **45**, 16183–16192 (2020).
- [3] Jiang, B. et al *Catal. Sci. Technol.* **9**, 6335 (2019).

DISEÑO DE CATALIZADORES BASADOS EN Fe SOPORTADO PARA LA REACCIÓN DE OXIDACIÓN DEL FURFURAL

N. Lázaro Ronco¹, M. Ronda Leal¹, A. Pineda Pineda¹, R. Luque Álvarez de Sotomayor^{2,3}

¹ Universidad de Córdoba. Facultad de Ciencias. Departamento de Química Orgánica. Edificio Marie Curie (C-3), Ctra. Nnal. IV-A, Km 396, E14014, Córdoba, España.

² Peoples Friendship University of Russia (RUDN University).

³ Universidad ECOTEC, Km. 13.5 Samborondón, Samborondón, EC092302, Ecuador.
bt2laron@uco.es

Introducción

La obtención de compuestos de interés a partir de materias primas renovables se ha convertido en un objetivo entorno al que giran numerosas investigaciones durante las últimas décadas, con el objetivo de buscar alternativas sostenibles a la utilización de petróleo y sus derivados. La biomasa lignocelulósica se presenta como una materia prima interesante dado que a partir de sus tres componentes principales (celulosa, hemicelulosa y lignina) se pueden obtener compuestos de alto valor añadido interesantes para la industria como los compuestos de la familia de los furanos y anhídrido maleico entre muchos otros.

El anhídrido maleico (MAN) y ácido maleico (MA) son compuestos de gran interés como por ejemplo en la industria plástica siendo intermedios en la fabricación de resinas de poliéster insaturadas, copolímeros de vinilo, agentes de curado en resinas epoxi, recubrimientos, aditivos de lubricantes entre otros. Actualmente, MA y MAN son sintetizados industrialmente por procesos complejos, caros y medioambientalmente dañinos, por lo que se buscan alternativas a estos métodos de síntesis.

Se ha investigado la síntesis de estos compuestos a partir de 5-hidroxitometilfurfural (HMF) el cual también es un derivado de la biomasa lignocelulósica, pero presenta la desventaja de su alto coste y compleja obtención. Por lo que una alternativa al HMF es el furfural (FF) el cual se puede obtener con mayor facilidad y con mayores rendimientos al HMF.

Hasta el momento, la obtención de MAN y MA a partir de FF no se encuentra ampliamente reportado, por lo que es un proceso interesante en el que centrar las investigaciones actuales.

Metodología

En este trabajo, se ha llevado a cabo la síntesis de materiales Al-SBA-15 (Si/Al=20) y Zr-SBA-15 (Si/Zr=20) mediante un método hidrotermal y la funcionalización de los mismos mediante molienda mecanoquímica siguiendo el protocolo descrito por Pineda y col.[9] con 0,5% y 1% en peso de Fe. La actividad catalítica de los materiales sintetizados ha sido evaluada en la reacción de transformación de furfural en anhídrido maleico utilizando acetonitrilo (ACN) como disolvente empleando un reactor asistido por Microondas (CEM Discover® 2.0) (0,05 g de catalizador, 100 °C, 1 hora). 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 realizando curvas de calibrado.

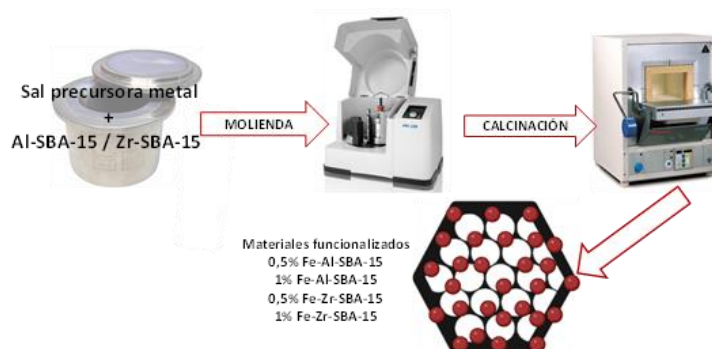


Figura 1. Esquema procedimiento síntesis materiales.

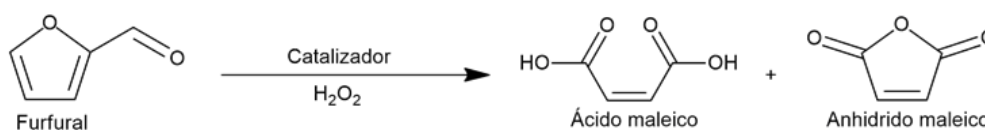


Figura 2. Esquema de reacción de conversión furfural en anhídrido maleico y ácido maleico.

Resultados

Las isothermas de adsorción/desorción de nitrógeno son todas del tipo IV, características de materiales mesoporosos. Estas isothermas muestran que, tras la funcionalización mecanoquímica, existen diferencias significativas respecto al material sin funcionalizar, mientras que los materiales funcionalizados con Fe, presentan propiedades texturales y estructurales similares. Estas estas propiedades cambian respecto al material sin funcionalizar debido a la síntesis mecanoquímica.

Tabla 1. Propiedades texturales: (S_{BET}) área superficial. (V_{BJH}) volumen de poro, (V_{meso}) volumen mesoporo y (D_{BJH}) diámetro de poro, medidas en la rama de adsorción de los materiales sintetizados.

Material	S_{BET} (m ² /g)	V_{BJH} (cm ³ /g)	V_{meso} (cm ³ /g)	D_{BJH} (nm)
Al-SBA-15	730	1,07	0,99	5,9
0,5%Fe-Al-SBA-15	668	0,69	0,57	7
1%Fe-Al-SBA-15	598	0,72	0,56	7

Los resultados catalíticos preliminares muestran una conversión de furfural entorno al 99% con un rendimiento al producto deseado prometedor en una hora de reacción. A su vez, los reusos de los materiales exhiben estabilidad tras tres ciclos de reacción. Estos resultados iniciales se muestran prometedores y seguirán siendo evaluados para completar el estudio de la reacción y el comportamiento catalítico de los materiales sintetizados.

Agradecimientos

Noelia Lázaro agradece al MINECO por el contrato FPI (REF PRE2020-092844) asociado al proyecto PID2019-109953GB-100.

METAL ORGANIC FRAMEWORKS AS CATALYSTS FOR THE FORMOSE REACTION

V. Balloi, J.C. Serrano Ruiz, M.A. Diaz Perez

*Universidad Loyola, avda. de las Universidades, Dos Hermanas (SE)
vballoi@uloyola.es*

Formose reaction (FR) is the base catalyzed oligomerization of formaldehyde, that produces more than 30 different compounds, standing out among them linear and branched chain monosaccharides, sugar degradation products and organic acids. Over the years, many efforts have been made to increase the selectivity of this reaction, however, despite the catalysts normally used exhibit a high activity, the wide heterogeneity of the products hinders this reaction to be used in realistic applications so far. With this work, we propose the use of basic metal organic frameworks (MOFs) as formose reaction catalysts, instead of commonly used basic catalysts such as $\text{Ca}(\text{OH})_2$, in order to tune the FR selectivity to a limited group of products.

The FR was carried out on a rocking shaker and, briefly, the methodology is described as follow: a proper amount of formaldehyde, glycolaldehyde (as initiator of the reaction) and a basic MOF are mixed and keep under reaction conditions for 24 hours. Two aliquots of the reaction mixture were taken after 30 minutes and after 24 hours of reaction time. One of the mentioned aliquots was analyzed for formaldehyde quantifications, while the other one for products identification. Formaldehyde was derivatized using 2,4-dinitrophenylhydrazine and analyzed using high-performance liquid chromatography (HPLC) coupled with a diode array detector (DAD). For its part, the reaction products were derivatized according to the method described by Haas et. al. ^[1] and analyzed by gas chromatography coupled to a mass spectrometer detector (GC-MS). The results obtained with the MOFs were compared to those obtained with the traditional FR catalyst $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Four different MOFs were tested as promising catalysts for the FR, all of them containing basic ligands able to catalyze the FR. Interestingly, an enhance of the FR selectivity was observed when MOFs were used as catalysts, as compared to $\text{Ca}(\text{OH})_2$. As an example, Figure 1 compares the chromatograms for products analysis of a FR carried out using the MOF ZIF-67 with modified ligands, ZIF-8 and $\text{Ca}(\text{OH})_2$ as catalysts, at 30% conversion of formaldehyde. As observed, there is an evident control of the reaction using MOFs, since the number of products formed is reduced considerably. Hence, only C3 and C4 sugars can be observed when MOFs are used as catalyst for the FR, results that makes these materials a promising way to control the high variety of products formed commonly.

[1] Haas, M.; Lamour, S.; Trapp, O.; *Journal of Chromatography A* **2018**, 1568, 160–167.

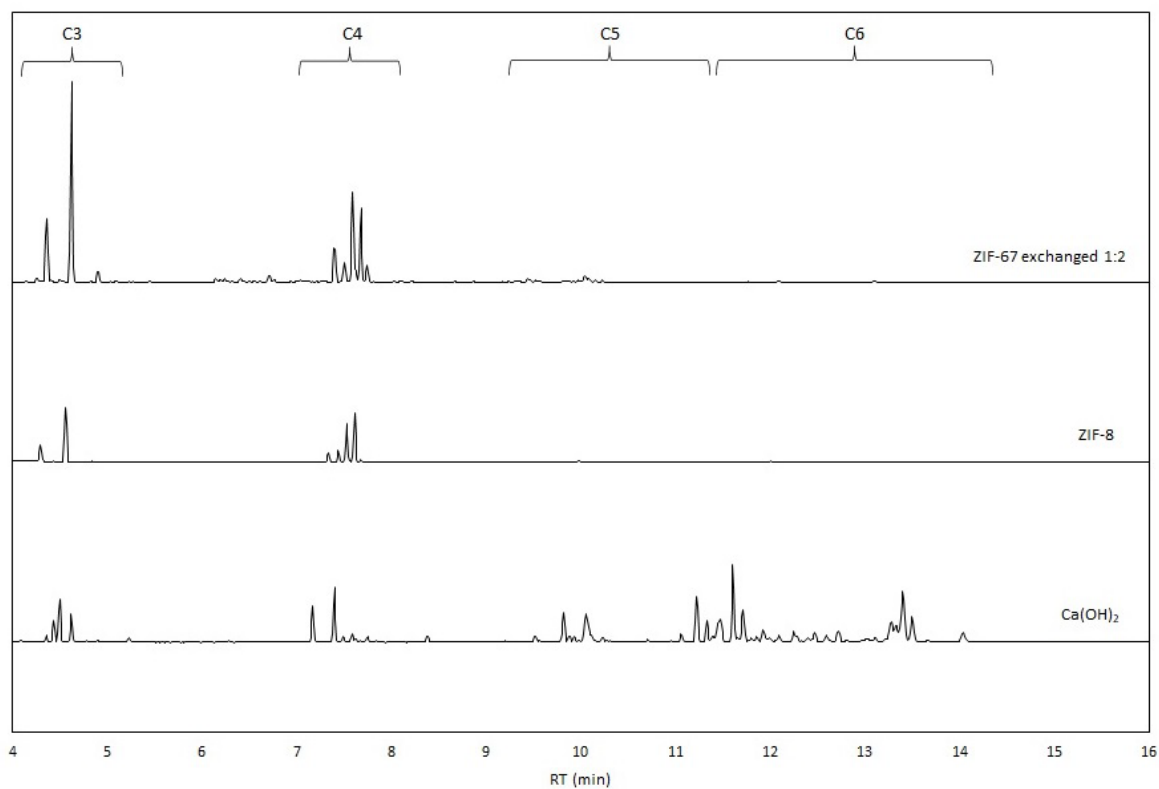


Figure 1: Product distribution measured by GC-MS of a formose reaction carried out using MOFs and Ca(OH)_2 as catalyst. The retention time (RT) gives an indication of the chain length of the products that are formed.

SINTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES DE Ni y Co SOPORTADOS EN OXIDOS MIXTOS DE CERIO, CIRNONIO Y SAMARIO PARA REFORMADO SECO DE METANO

K.C. Pájaro, A. Martínez-Arias, V. Cortés Corberán

Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (ICP), CSIC, Madrid, España

vcortes@icp.csic.es

1. Introducción

Existen muchas investigaciones dirigidas a encontrar formas de valorización del CH₄ y el CO₂. Comparado a otras alternativas existentes la reacción de reformado seco con metano (DRM) ($CH_4 + CO_2 \leftrightarrow 2CO + 2H_2$ $\Delta H_{298K} = +247 \text{ kJ/mol}$) para producción de gas de síntesis, resulta relevante ya que permite la formación de una relación H₂:CO cercana a la unidad y es amigable con el medio ambiente.

El uso de metales de transición, en especial el níquel y el cobalto, se han planteado como alternativa a los metales nobles en la reacción de DRM por su bajo coste y disponibilidad, sin embargo, son más propensos a sufrir desactivación por coquización y/o sinterización a altas temperaturas. Ello ha llevado a investigar el efecto del soporte, dopantes y su interacción con el metal para mejorar su desempeño catalítico y su estabilidad.

El objetivo de este trabajo es el diseño de catalizadores metálicos no nobles (Ni,Co) soportados en CeO₂ dopados con ZrO y Sm a diferentes composiciones que contribuyan de manera sostenible y limpia al desarrollo de esta tecnología.

2. Experimental

Los soportes de óxidos mixtos fueron sintetizados por el método de co-precipitación en microemulsiones inversas, ya que este método tiene la habilidad de solubilizar líquidos que de otro modo serían inmiscibles, obtener mayores áreas superficiales y estabilidad termodinámica. La preparación se realizó a 0.5 M usando Ce(NO₃)₃·6H₂O, Zr(NO₃)₂·XH₂O y Sm(NO₃)₃·6H₂O disueltas en agua. La mezcla resultante se centrifuga, se lava y seca a 120°C por 24 h para finalmente ser calcinadas a 700°C por 2 horas, obteniendo como soportes: CeO₂ puro (Ce), CeO₂-Sm con razón molar 9:1 (CeSm), CeO₂-ZrO-Sm con razón molar 4.5:4.5:1(CeZrSm), CeO₂-ZrO con razón molar 5:5 (Ce₁Zr₁) y finalmente CeO₂-ZrO con razón molar 2:8 (denominado Ce₁Zr₄). Los catalizadores de Ni y Co se sintetizaron por impregnación húmeda incipiente empleando una razón molar de 2 moles de metal por cada 8 de soporte y fueron caracterizados por las técnicas de adsorción-desorción de N₂, difracción de rayos X (XRD) y reducción a temperatura programada (TPR) para conocer las propiedades morfológicas, texturales y estructurales de los catalizadores.

3. Resultados y discusión

La gráfica de adsorción-desorción muestra para todos los soportes isoterma tipo V, característica de los sólidos mesoporosos (figura 1). Al observar los bucles de histéresis en las isotermas de los soportes, se identifica para el soporte Ce una histéresis tipo H1, mientras que los restantes presentan histéresis H2 que son características en adsorbentes que contienen poros de acceso estrecho y cuerpos de poro ancho. La S_{BET} del catalizador CeZrSm fue el más alto (68 m²g⁻¹) mientras que el catalizador CeSm presentó un área significativamente más baja entre los catalizadores preparados (13 m²g⁻¹) (Tabla 1)

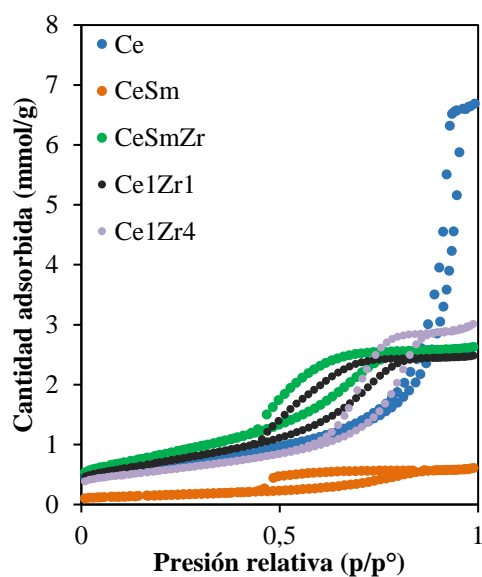


Figura 1 Isothermas de adsorción-desorción de N_2 de soportes

Tabla 1. Propiedades texturales de soportes.

SOPORTES	Área superficial (BET) (m^2/g)	Volumen de poros (cm^3/g)	Tamaño medio de poro (nm)
CeO ₂	52	0.232	18.0
Ce-Sm	13	0.021	6.7
Ce-Zr-Sm	68	0.091	5.3
Ce-Zr (1:1)	58	0.086	5.9
Ce-Zr(1:4)	45	0.105	9.3

Los XRD mostraron reflexiones de la fase cúbica de CeO_2 con estructura fluorita. El parámetro de red puro del CeO_2 ($a = 5.412$ nm) para el soporte Ce, no fue modificado significativamente al incorporar Ni y Co. Los tamaños de cristal variaron dependiendo al soporte y metal empleado: el más pequeño de la serie de los catalizadores de níquel fue de 5,8 nm para Ni/CeZrSm y el mayor (15,1) para Ni/CeSm, datos similares se obtuvieron para la serie de cobalto. Los TPR mostraron diferencias significativas en la reducibilidad de los catalizadores debido a las distintas interacciones de cada soporte con los metales empleados (Ni y Co).

4. Conclusiones

Los catalizadores de Co y Ni soportados sobre CeO_2 dopados con ZrO_2 y Sm fueron preparados mediante coprecipitación en microemulsiones inversas, lo que facilita la integración parcial del componente metálico en la estructura fluorita del soporte CeO_2 y CeO_2 dopado lo que mejora la movilidad del oxígeno en las interfases activas con el metal correspondiente. Esto podría mejorar el desempeño de los catalizadores de níquel y cobalto para reformado seco de metano, en términos de relación $H_2:CO$ y estabilidad frente a la desactivación, gracias a una mejor dispersión de la fase metálica y mayor interacción del metal con el soporte.

EFECTO DE LAS ESPECIES DE FOSFURO EN LA HIDROGENACIÓN SELECCTIVA DE 1-CLORO-4-NITROBENCENO

E.S. Duran-Urbe, E. V. Ramos-Fernández, A. Sepúlveda-Escribano

*Laboratorio de Materiales Avanzados. Departamento de Química Inorgánica – Instituto Universitario de Materiales de Alicante, Universidad de Alicante, Apartado 99. E- 03080 Alicante. España
asepul@ua.es*

El uso de procesos de catálisis heterogénea para la producción de anilinas mediante la reducción de nitroarenos es de gran interés industrial, debido a que se trata de métodos simples y económicos. Además, la reducción catalítica genera poca cantidad de subproductos.

Se han utilizado para esta reacción catalizadores basados en metales no nobles, como el cobalto, debido a su abundancia y bajo coste, presentando alta actividad y selectividad. Por otro lado, los fosfuros de metales de transición (TMP) han ganado gran interés como catalizadores para reacciones de hidrogenación debido a sus propiedades fisicoquímicas, como su buena conductividad eléctrica y estabilidad térmica.

En este trabajo se presenta la síntesis asistida por microondas de fosfuro de cobalto soportado en carbón ($\text{Co}_x\text{P@C}$) usando ácido fítico como precursor. Para ello, el catalizador obtenido de la síntesis en microondas, $\text{Co}_x\text{P@CPNT}$, fue reducido a diferentes temperaturas, que fueron seleccionadas a partir de experimentos de reducción a temperatura programada (RTP). Finalmente, los catalizadores reducidos fueron evaluados en la hidrogenación de 1-cloro-4-nitrobenzono.

Mediante difracción de rayos X (DRX) se observó que después de la pirólisis en microondas, el precursor del catalizador $\text{Co}_x\text{P@CPNT}$ se compone una mezcla de metafosfato de cobalto, lo que fue corroborado por XPS (**ver figura 1**). Además, mediante espectroscopía Raman, se observaron las bandas típicas del carbón, D y G, con un relación I_D/I_G de 0.94, lo cual indica que se tiene un soporte de carbón parcialmente ordenado. A partir de estudios de TPR del material obtenido de la síntesis en microondas, se seleccionaron como temperaturas de reducción 600 °C, 700 °C, 800 °C, 900 °C y 950 °C. Mediante DRX se pudo observar que después del tratamiento de reducción del catalizador en H_2 se forman diferentes tipos de fosfuros de cobalto en función de la temperatura de reducción. Esto fue corroborado por XPS, donde se observaron picos en la región P 2p y Co 2p correspondientes al enlace Co-P (**ver figura 1**)

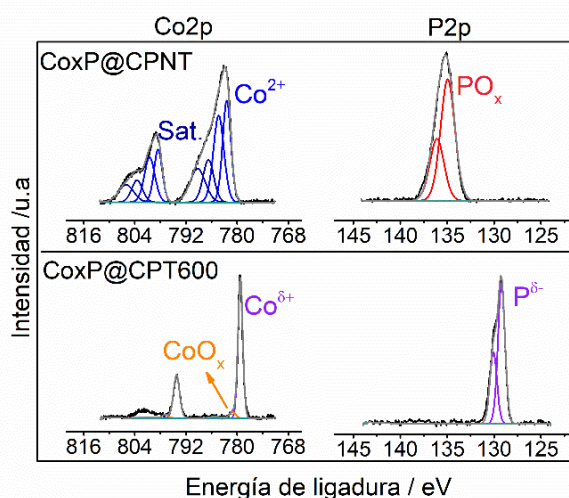


Figura 1. XPS de alta resolución de las regiones P 2p y Co 2p para el catalizador sin reducir (CoxP@CPNT) y el catalizador reducido a 600 °C (CoxP@CPT600).

La **figura 2a** muestra los resultados del ensayo catalítico para la hidrogenación de 1-cloro-4-nitrobenzoceno. Se puede apreciar que hay una correlación entre la temperatura de reducción y la actividad catalítica. A bajas temperaturas de reducción se obtuvieron las mejores actividades para la producción de 4-cloroanilina, alcanzando un 100 % de conversión después de 90 min de reacción. Sin embargo, a medida que se aumenta la temperatura de reducción, la actividad decrece de forma considerable. Este comportamiento catalítico se relaciona con las propiedades físicoquímicas del catalizador. Así, al analizar las muestras mediante espectroscopía Raman en el rango de bajo número de onda, se pudo observar que los catalizadores reducidos a 600 °C y a 700 °C mostraron la presencia de un fosfuro de cobalto de la forma CoP_2 (**ver figura 2b**), mientras que a mayores temperaturas se observó la presencia de CoP e incluso Co_2P . Ésto también fue corroborado mediante DRX y XPS. Por lo tanto, la temperatura de reducción mostró ser un parámetro crucial en la preparación del catalizador, además de que la fase rica en fósforo CoP_2 resultó ser la más activa en comparación con las fases CoP y Co_2P para la reducción de 1-cloro-4-nitrobenzoceno.

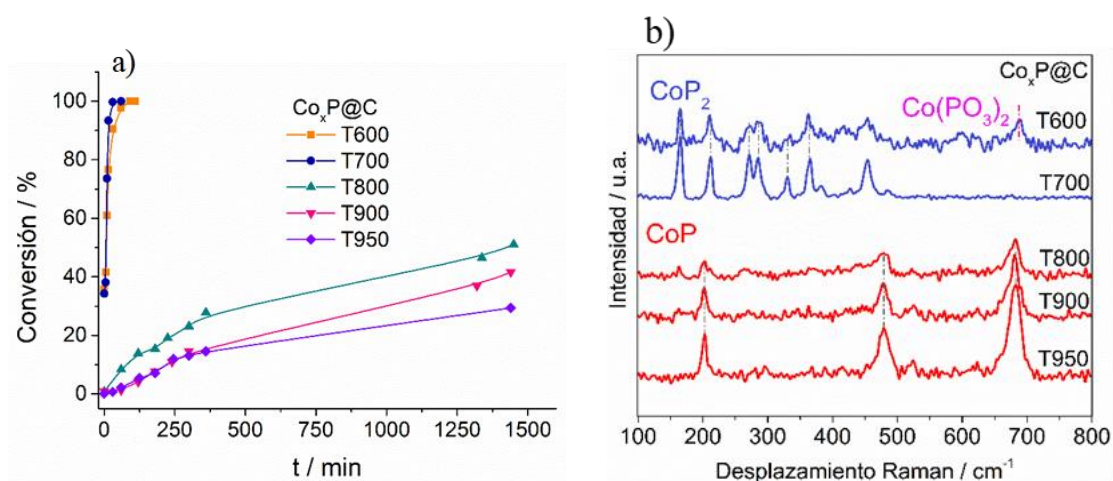


Figura 2. a) Resultado catalítico de la hidrogenación de 1-cloro-4-nitrobenzoceno con los catalizadores reducidos a diferentes temperaturas. b) Espectro Raman a bajos números de onda de las muestras $\text{Co}_x\text{P@C}$ reducidos a diferentes temperaturas.

Ru NANO PARTICLES SUPPORTED ON SILICA-ALUMINA MIXED OXIDES AS HIGHLY ACTIVE CATALYSTS FOR BIOMASS VALORIZATION

CZ. Tabet Zatla^{1,2}, S. Bedrane¹, N. Dib^{1,2}, R. Bachir¹, JC. Hernández Garrido², MA. Cauqui², JJ. Calvino Gamez²

¹ *Laboratory of Catalysis & Synthesis in Organic Chemistry, Faculty of Sciences, University of Tlemcen, Algeria;*

² *Laboratory of Materials Science and Metallurgical Engineering and Inorganic Chemistry, Faculty of Sciences, University of Cadiz, Spain*
chaima.tabetzatla@alum.uca.es

These last years our planet has witnessed a global warming which is a serious threat to our lives, it has many causes such as the CO₂ excess in the atmosphere that results from our activity, for the purpose of living in a neater and better environment, working and improving an eco-responsible energy system is a must. Valorization of biomass to produce biofuels is among the most compelling routes to decrease air pollution without considerable modification in current vehicles technology. [1]

Effective transformation of lignocellulosic biomass derived compounds into liquid fuels and value-added chemicals is an economically viable solution. Presently, very competitive techniques for the conversion of lignocellulosic biomass into platform chemicals such as furfural, HMF... are used. Furfural (C₅H₄O₂) is a major hemicellulosic biomass-derived platform molecule. [2]

In our work we focus on the valorization of lignocellulosic biomass derivative, which is furfural in our study, that is transformed into biofuel, through a hydrodeoxygenation reaction in general and involving a catalytic process. [1-2-3]

In order to get to this point, a series of catalysts with different amounts of Ru (0.5%, 1% and 2%) supported on alumina-silica mixed oxides with various molar ratios (Si/Al = 2.5; 5; 7; 10; 15) were synthesised and fully characterized by numerous techniques such as: N₂ adsorption/desorption, FTIR, X-rays diffraction, AAS, TEM, SEM, Raman.

Bibliography:

1. W.Bendedouche, S.Bedrane, A.Zitouni, R.Bachir, Journal of Energy Research, 2020, 1-12.
2. A.Zitouni, R.Bachir, W.Bendedouche, S.Bedrane, Journal of Fuel, 2021, 1-10.
3. L.Faba, E.Díaz, A.Vega, S.Ordóñez, Journal of Catalysis Today, 2016, 1-8.

HIGH SURFACE AREA Ni-Ba AND Ni-La PEROVSKITES (NiBaO₃) AND HEXAALUMINATES (NiBaAl₁₁O₁₉) AS CATALYSTS FOR LOW TEMPERATURE CO₂ HYDROGENATION

J.P. Holgado, M. Hamriti and A. Caballero

*Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla and Departamento de Química Inorgánica, (CSIC-US),
Av. Américo Vespucio, 49, 41092 Sevilla, Spain
holgado@icmse.csic.es*

Introduction

The Sabatier reaction ($\text{CO}_2 + 4 \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$), is seen as a potential process to remove CO₂ from the atmosphere or stationary sources, mitigating climate change, but also as a way of chemical storage for H₂ produced from renewables. Sabatier reaction has many practical applications such as synthesis of methanol, or production of SNG. The reaction is thermodynamically favourable ($\Delta G_{298 \text{ K}} = -130.8 \text{ kJ/mol}$) at low temperatures. However, the reduction of CO₂, has significant kinetic limitations, and a catalyst are required to achieve acceptable rates (nickel, ruthenium, and cobalt) and selectivity.

Among the above mentioned catalysts, Nickel is preferred due to its high activity, low cost, and relative abundance. They have been extensively studied in both bulk and supported forms, and have been shown to exhibit high selectivity towards methane production. Nickel catalysts also have the advantage of being easily prepared and modified, allowing for control over their physical and chemical properties. However, because of the high activation energy required, high CO₂ conversion was difficult to achieve at low temperatures on Ni catalysts. One major problem that limits their low-temperature behaviour is the deactivation of Ni-based catalysts at low temperature as a result of the interaction of the metal particles with CO and the formation of mobile nickel sub-carbonyl. Surface defects of metallic Ni serve as capture traps, reducing the activation energy of hydrogen dissociation. These surface defects can be enhanced either decreasing the nickel particles size or introducing different promoters, such as alkali metals. For example, the addition of potassium or cesium to nickel catalysts has been shown to increase their activity and selectivity towards methane production. Nevertheless, despite those advantages, nickel catalysts can suffer deactivation due to carbon deposition or poisoning by sulphur-containing compounds.

Perovskites and hexaaluminates compounds (ABO₃ or ABA₁₁O₁₉ where AB are normally transition metals), have received significant attention for their potential use as catalysts in the Sabatier reaction. One advantage of perovskite catalysts is their tunability, as positions A and/or B can be partially substituted with various elements to modify its properties, and can exhibit superior performance to traditional nickel catalysts under certain conditions, operate at lower temperatures and pressures than traditional catalysts, which can result in significant energy savings and reduced costs. Careful control of catalytic performances, such as high CO₂ catalytic hydrogenation activity and selectivity, can be achieved through the proper selection of the preparation method for the catalyst materials. Catalysts prepared via conventional methods typically have small specific surface areas (<50 m² g), what hinders their performance.

Results

Here we report the preparation of several La_xBa_{1-x}NiO₃ or La_xBa_{1-x}NiAl₁₁O₁₉ (x = 1, 0.5, 0) simples, prepared by a self generated carbon template (*Catalysts* **2023**,13, 142).

<https://doi.org/10.3390/catal13010142>) for their evaluation as potential low temperature hydrogenation of CO₂ (Sabatier reaction). Briefly, a gel is obtained by dissolving nitrates salts of the elements desired according with intended formula and an excess of citric acid. Then the gel is decomposed under inert gas at a high temperature. This produce a composite of oxide particles (perovskite or hexaaluminate structure) and a carbon phase that acts preventing the agglomeration of the oxidic phase. This carbon phase is removed by oxidation at lower temperature in air, leading to a porous microstructure with high specific surface area but well crystallised nano-crystallites, that are very unaffected to agglomeration due to the prior thermal treatment at high temperature. This two step process together with the thermally stable character of prepared structures, (perovskites, hexaaluminates) make of the preparation method a promising way to obtain stable catalysts for very exothermic reactions, as those here studied.

SEM of the prepared catalysts (**Figure 1**), show a high porous structure where well defined NiO crystallites (bright) are clearly visible. This porous character is well reflected in the textural properties, with S_{BET} at least one order of magnitude higher than those usually obtained for this type of materials, specially when calcined at temperatures higher than 1000°C. In spite of that high surface specific area and pore volume, the XRD diagrams reflect a well-defined structure, with crystal domains of ca. 35-50 nm. Besides XRD data, XPS of these materials also confirm the presence of NiO phase segregated from the rest of oxides (La_xBa_{1-x}O or La_xBa_{1-x}Al₁₁O₁₉). NiO phase is forming well faceted crystal, regularly distributed on surface of the particles and with quite homogeneous diameter of ca. 30-40 nm.

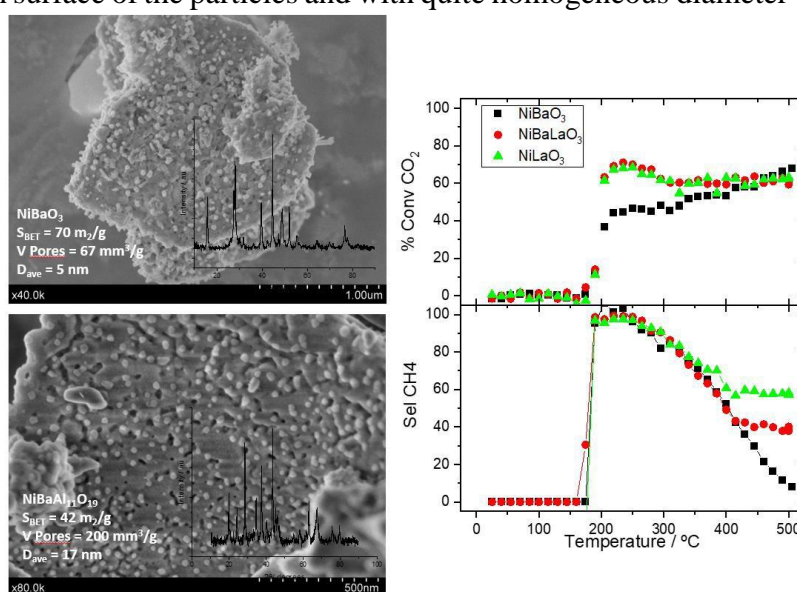


Figure 1. Left SEM images and textural data for NiBaO₃ (perovskite) and NiBaAl₁₁O₁₉. XRD of samples also shown as insert. **Right:** % of CO₂ Conversion (up) and selectivity towards CH₄ (down) for the three perovskite samples prepared.

Catalytic tests for hydrogenation of CO₂ on these samples showed that on all the cases a high conversión of CO₂ (ca 70-80%) is obtained at relatively low temperatures, while selectivity towards CH₄ remains above 90-95% (close to thermodynamics limits). Moreover, the samples did not show any carbon formation after the catalytic test nor presented any other sign of deactivation, indicating that these catalysts could be promising at a large scale application.

Agradecimientos

Authors acknowledge the financial support of US-1263455 and (PID2020-119946RB-I00) projects from Junta de Andalucía and Spanish Ministry of Science respectively.

OBTENCIÓN DE ÁCIDO SUCCÍNICO DESDE ÁCIDO MALEICO MEDIANTE TRANSFERENCIA CATALÍTICA DE H₂ USANDO ÁCIDO FÓRMICO COMO AGENTE HIDROGENANTE Y CATALIZADORES DE Pd/C.

V. A. Francés¹, A. Orozco-Saumell¹, P. Maireles-Torres², F. Vila¹, D. Martín Alonso¹, R. Mariscal¹, and M. López Granados¹

¹*EQS Group (Sustainable Energy and Chemistry Group), Institute of Catalysis and Petrochemistry (CSIC), C/Marie Curie 2, Campus Cantoblanco, 28049 Madrid, (Spain)*

²*University of Málaga, Department of Inorganic Chemistry, Crystallography and Mineralogy. (Associated Unit to ICP-CSIC), Facultad de Ciencias, Campus de Teatinos, 29071 Málaga (Spain)*
victoria.frances@csic.es

Introducción

En la industria química, el ácido succínico (SAC) y su forma deshidratada, el anhídrido succínico (SA), tienen multitud de aplicaciones, desde la producción de 1,4-butanodiol (BDO), γ -butyrolactona, productos farmacéuticos, alimentos y agroquímicos, hasta la producción de polímeros como el butilensuccinato (PBS). Actualmente, la producción de ácido succínico se basa principalmente en la hidrogenación del ácido maleico (MAC) o anhídrido maleico (MA) procedentes del petróleo.¹

Hoy día hay un enorme interés para que el SAC sea un monómero renovable. Tal vez la vía más avanzada sea la fermentación de azúcares. Esta ruta, actualmente a un nivel de madurez tecnológico bastante avanzado (TRL8-9), presenta sin embargo varios inconvenientes asociados con la separación y la purificación de SAC que dificultan su viabilidad económica. Para transformar esta ruta en una completamente renovable, se propone obtener MAC partiendo desde la biomasa (como la oxidación del furfural) y luego hidrogenarlo empleando ácido fórmico (FAC) como fuente de H₂, el cual se puede producir a partir de biomasa. Esto nos permitirá producir SAC de una manera 100% renovable.¹

Resultados y discusión

En esta comunicación, presentamos nuestra investigación para encontrar una tecnología catalítica eficiente para la producción de SAC a partir de MAC en fase acuosa usando ácido fórmico como fuente de H₂ ("Catalytic Transfer Hydrogenation, CTH de MAC a SAC). Entre todos los catalizadores evaluados, el sistema catalítico basado en partículas de Pd soportadas sobre carbón (Pd/C) demostró ser muy activo y selectivo para esta reacción: no se necesitan disolventes orgánicos extra o un exceso de FAC más allá de la cantidad estequiométrica necesaria. Por otro lado, el SAC precipita a la salida del reactor, facilitando su separación.² Es necesario destacar que el sistema Pd/C es muy estable, la desactivación solo se detectó a WHSV de MA mayores de 13 g MAC g cat⁻¹ h⁻¹, sin embargo, incluso en estas condiciones, el incremento de la temperatura de reacción y/o el tiempo de contacto (disminuyendo el flujo) mitigan la desactivación y se puede mantener una productividad de SAC muy alta. Después de 400 h en funcionamiento, la productividad fue superior a 5300 g de SAC por g

de catalizador.¹También se ha estudiado cómo el tamaño de partícula de Pd, el tipo de soporte de C (carbón activado, carbón vegetal, carbono mesoporoso, nanotubos de carbono, óxido de grafeno, etc.) y el tratamiento de activación afectan a la velocidad de la reacción. Los resultados demostraron que la reacción es sensible a la estructura. Así, por ejemplo, la velocidad intrínseca de la formación de SAc aumenta con el tamaño de la partícula, pero para un diámetro promedio de partículas mayores a 6 nm la velocidad intrínseca disminuye (Figura 1).

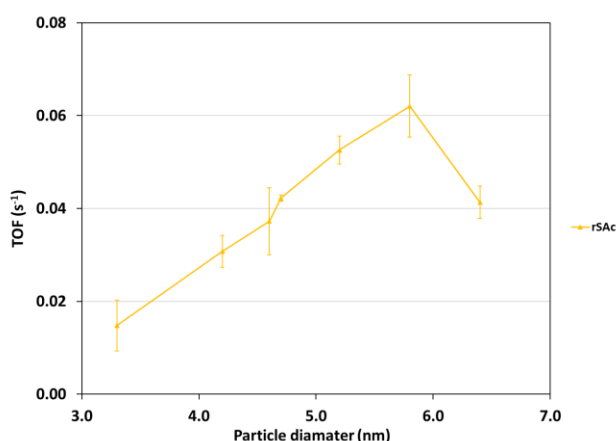


Figura 1. Velocidad intrínseca de formación de SAc en función del tamaño de partícula del Pd.

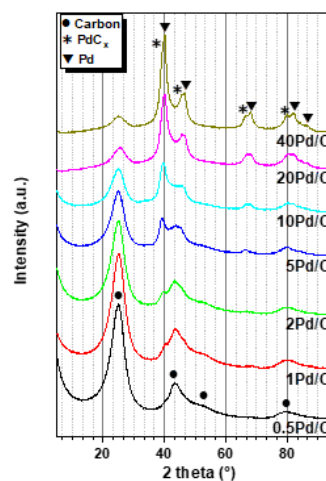


Figura 2. XRD de los catalizadores con diferentes concentraciones de Pd.

La caracterización de los catalizadores frescos y usados permitió proponer las causas de desactivaciones más relevantes (lixiviado y sinterización de Pd)¹ e identificar la importancia de la presencia de carburo de Pd en aquellos catalizadores que presentan una actividad intrínseca más elevada (Figura 2). La importancia de la presencia de esta fase es demostrada también con el estudio de activación del catalizador. Además, la existencia de Pd metálico es un factor determinante en la actividad catalítica.

Referencias

- [1] Orozco-Saumell, A.; Mariscal, R.; Iglesias, J.; Maireles-Torres P.; Lopez Granados, M. *Sustainable Energy Fuels*, **2022**, *6*, 5160–5176
- [2] López Granados, M.; Moreno, J.; Alba-Rubio, A.C.; Iglesias, J.; Martín Alonso, D.; Mariscal, R.; *Green Chemistry*, **2020**, *22*, 1859–1872

Agradecimientos

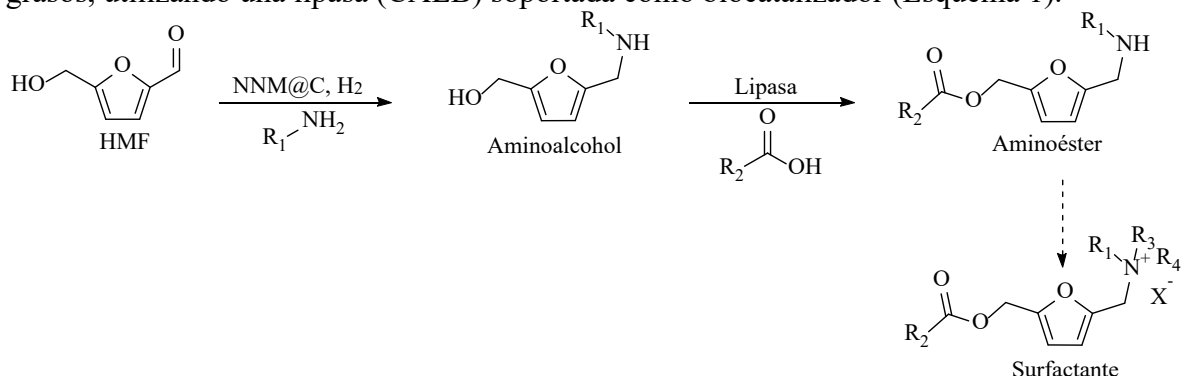
This research was funded from the Biobased Industries Joint Undertaking (JU) under the European Union's Horizon 2020 research and innovation program under grant agreement No 10102320 and by Spanish Ministry of Science and Innovation (projects PID2021-122736OB-C41 and -C42).

SÍNTESIS DE PRECURSORES DE SURFACTANTES BIODEGRADABLES A PARTIR DEL 5-HIDROXIMETILFURFURAL MEDIANTE UNA REACCIÓN QUIMIO-ENZIMÁTICA EN CASCADA

C. Moriana, K.S. Arias, M.J. Climent, S. Iborra, A. Corma.

Instituto de Tecnología Química, Universitat Politècnica de València-Consejo Superior de Investigaciones Científicas (UPV-CSIC), Avenida de los Naranjos s/n, 46022 Valencia, Spain
carmohe3@upv.es, siborra@itq.upv.es, mjcliol@qim.upv.es

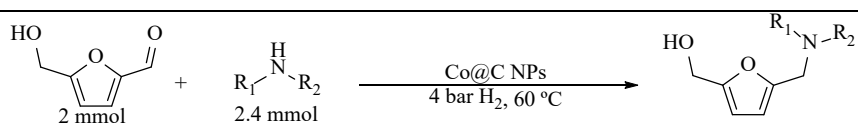
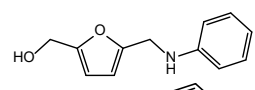
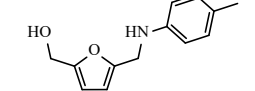
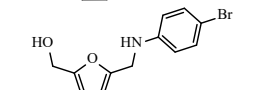
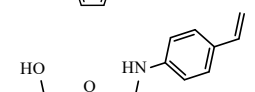
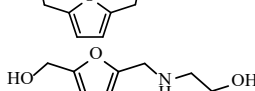
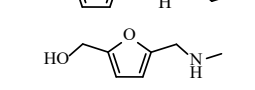
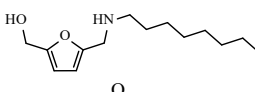
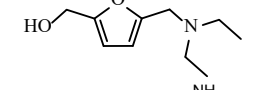
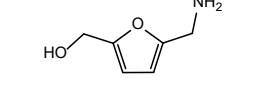
La biomasa, junto con el CO₂, representan las únicas fuentes de carbono alternativas a los combustibles fósiles. La valorización de la biomasa en productos químicos de alto valor añadido y en biocombustibles puede hacerse a través de la transformación de las denominadas moléculas plataforma. Entre ellas, el 5-hidroximetilfurfural (HMF) representa una de las moléculas más importantes debido a su alta funcionalidad que permite ser convertida en una gran variedad de compuestos derivados de alto valor [1]. Dentro de estos derivados, las furfuralaminas N-sustituidas, que pueden ser sintetizadas mediante aminación reductiva del HMF [2] son una clase importante de compuestos debido a sus aplicaciones farmacéuticas y como intermedios de síntesis de surfactantes basados en sales de amonio cuaternario [3]. En este trabajo se ha diseñado una reacción quimio-enzimática en cascada que consiste en la aminación reductiva de HMF con aminas primarias o secundarias, seguida de una esterificación selectiva del grupo hidroximetil del aminoalcohol resultante con ácidos grasos, utilizando una lipasa (CALB) soportada como biocatalizador (Esquema 1).



Esquema 1. Proceso en cascada de la síntesis de surfactantes a partir del HMF.

Para ello, se ha llevado a cabo en primer lugar la aminación reductiva de HMF con diferentes aminas primarias y secundarias utilizando nanopartículas de Co encapsuladas en una fina capa de carbón como catalizador metálico (Co@C) [4] e hidrógeno como agente reductor. Dichas nanopartículas de Co (Co@C) han sido preparadas a partir del óxido metálico y glucosa como fuente de carbón mediante un tratamiento hidrotermal y se han caracterizado por DRX y TEM. Se han optimizado las condiciones de reacción y se ha mostrado que el catalizador Co@C es altamente activo y selectivo bajo condiciones de reacción muy suaves (60 °C y 4 bar de H₂). Además, es estable y puede ser reutilizado hasta 5 ciclos consecutivos de reacción sin una significativa pérdida de actividad. La reacción se ha extendido a diferentes aminas primarias obteniéndose los correspondientes derivados del 5-aminometil-2-furanmetanol N-sustituidos con elevados rendimientos (Tabla 1).

Tabla 1. Resultados de la aminación reductiva del HMF con diferentes aminas primarias y secundarias

Entrada	Producto	Tiempo (h)	Conversión (%)	Rendimiento (%)	Selectividad (%)
					
1		6	99	98	99
2		4	99	98	99
3		7	100	95	95
5		2	96	66	69
6		22	100	94	94
7		7	99	99	100
8		23	98	96	98
9		6	100	88	88
10		3	100	85	85

Finalmente, y tras la optimización de la etapa enzimática, se ha acoplado la aminación reductiva del HMF con metilamina con la esterificación selectiva catalizada por la lipasa, utilizando tanto reactores discontinuos como continuos. Así, se han sintetizado con éxito (>98 % de rendimiento total) una serie de ésteres derivados de N-metil,5-aminometil-2-furanmetanol, con alto potencial como precursores de tensioactivos de sal de amonio cuaternario.

Agradecimientos

Se agradece la ayuda del Proyecto PID2021-125897OB-I00 financiado por MCIN/ AEI /10.13039/501100011033/ y por FEDER Una manera de hacer Europa y al Proyecto Severo Ochoa CEX2021- 001230-S financiado por MCIN/AEI/10.13039/501100011033.

C. M. agradece al programa Severo Ochoa por el contrato predoctoral de proyectos MICINN (PRE2020-094102).


Referencias

- [1] Climent, M. J.; Corma, A.; Iborra, S. *Green Chem.* **2014**, 16 (2), 516–547
- [2] Lawrence, S. A. *Amines - Synthesis, Properties and Applications*; Cambridge University Press, 2004.
- [3] Velt, A., Iborra, S., Corma, A., *ChemSusChem* (2022), 15(13), e202200181
- [4] Arias, K. S.; Carceller, J. M.; Climent, M. J.; Corma, A.; Iborra, S. *ChemSusChem* **2020**, 13 (7), 1864–1875.

CATALIZADORES DE Ru SOPORTADO SOBRE HIDROTALCITAS CON DIFERENTE RELACIÓN Mg/Al PARA LA HIDROGENACIÓN DE FENOL

N. Benmebirouk-Pareja¹, I. Barroso-Martín¹, D. Ballesteros-Plata¹, J.A. Cecilia¹, A. Infantes-Molina¹, E. Rodríguez-Castellón¹

¹ Departamento de Química Inorgánica, Cristalografía y Mineralogía (Unidad asociada Al ICP-CSIC), Facultad de Ciencias, Universidad de Málaga, Campus de Teatinos s/n, 29071 Málaga, España
isabel.barroso@uma.es

El ciclohexanol y la ciclohexanona son productos de alto valor añadido ya que son intermedios en la producción de compuestos como: ácido oxálico, nailon y caprolactama, y que se emplean también como disolventes industriales¹. Concretamente, la ciclohexanona puede obtenerse mediante la hidrogenación de fenol². En la hidrogenación catalítica de fenol hay que tener en cuenta diferentes factores, como son las condiciones de reacción (presión y temperatura) y el tipo de catalizador. Por un lado, al aumentar la presión, aumenta la conversión de fenol, pero disminuye la selectividad hacia ciclohexanona al favorecerse la hidrogenación total. Por otro lado, un aumento de la temperatura favorece la activación del catalizador y, por tanto, se favorece la formación de ciclohexanona^{3,4}. Los catalizadores más empleados son los de metales nobles, concretamente los del grupo del platino, ya que presentan excelentes propiedades para adsorber hidrogeno y activarlo, además, estos metales son resistentes a la corrosión y no reaccionan con otras sustancias en el medio de reacción⁵. Este trabajo se centra en el estudio del papel de Ru y la relación Mg/Al en la hidrogenación catalítica de fenol. Para ello, se han sintetizado por  una familia de catalizadores con un 2 % en peso de rutenio soportado sobre óxidos mixtos derivados de hidrotalcitas con diferentes relaciones molares Mg/Al. Posteriormente, para la obtención de la fase activa, los catalizadores se han reducido a 450°C durante 1h, con una rampa de calentamiento de 5°C/min, y se han denominado 2RuMA1, 2RuMA2, 2RuMA3 y 2RuMA4, correspondientes a las relaciones molares Mg/Al 1, 2, 3 y 4, respectivamente. Los catalizadores se han caracterizados mediante difracción de Rayos X (DRX), adsorción-desorción de N₂ a -196°C, análisis elemental de carbono, nitrógeno e hidrógeno (CNH), espectroscopia de fotoelectrones de Rayos X (XPS) y microscopía electrónica de transmisión (TEM).

La reacción de hidrogenación catalítica de fenol se ha llevado a cabo en un reactor tipo batch con recogida de muestra semiautomática a 200°C, 30 bar de hidrógeno y 800 rpm.

Empleando los cuatro catalizadores con diferente relación Mg/Al se han obtenido, en todos los casos, los productos esperados: ciclohexanol y ciclohexanona siendo el catalizador con mayor actividad catalítica el de relación Mg/Al=1, obteniéndose un 96% de conversión (**Figura 1 (a)**) y una selectividad hacia ciclohexanona y ciclohexanol del 45.2% y 53.3%, respectivamente (**Figura 1 (b)**).

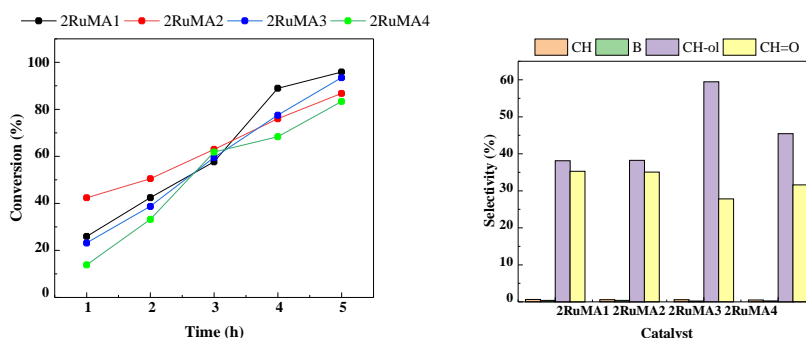


Figura 1. Conversión (a) y selectividad (b) dada por los cuatro catalizadores.

Los resultados de caracterización mediante DRX, confirman la presencia de MgO en todas las muestras, pero también está presente la fase espinela MgAl_2O_4 en los catalizadores con una relación $\text{Mg}/\text{Al} > 1$, esto provoca una disminución de los sitios básicos del catalizador. Mediante TPD- CO_2 , se comprueba que el catalizador con una relación $\text{Mg}/\text{Al} = 1$, es el que presenta una mayor basicidad, lo que concuerda con los resultados obtenidos por DRX. También, el 2RuMA1 es el que presenta una mayor superficie específica, con un valor de BET de $170 \text{ m}^2/\text{g}$ y, mediante HR-TEM se puede observar que las nanopartículas de rutenio tienen una buena dispersión sobre la superficie de soporte (**Figura 2 (a)**) y que, conforme aumenta la relación Mg/Al , la formación de aglomerados aumenta, disminuyendo la superficie específica y la actividad de los catalizadores.

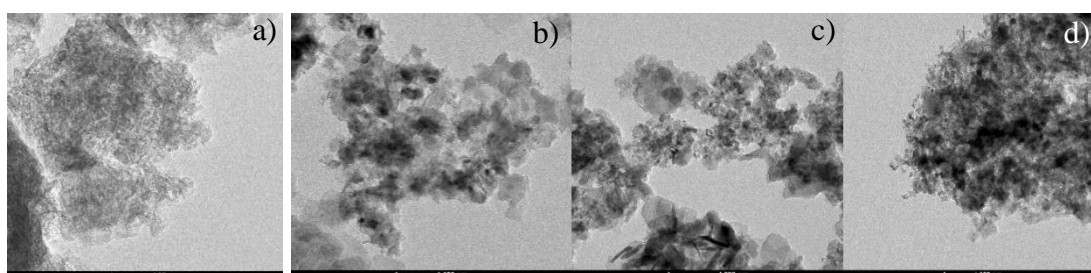


Figura 2. Imágenes HR-TEM de los catalizadores (a) 2RuMA1, (b) 2RuMA2, (c) 2RuMA3 y (d) 2RuMA4.

Agradecimientos: Se agradece la financiación del Ministerio de Ciencia e Innovación de España (proyecto PID2021-126235OB-C32).

Referencias:

- (1) Wu, Q.; Wang, L.; Zhao, B.; Huang, L.; Yu, S.; Ragauskas, A. J. Highly Selective Hydrogenation of Phenol to Cyclohexanone over a Pd-Loaded N-Doped Carbon Catalyst Derived from Chitosan. *J Colloid Interface Sci* **2022**, *605*, 82–90. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2021.07.077>.
- (2) Cheng, H.; Liu, R.; Wang, Q.; Wu, C.; Yu, Y.; Zhao, F. Selective Reduction of Phenol Derivatives to Cyclohexanones in Water under Microwave Irradiation. *New Journal of Chemistry* **2012**, *36* (4), 1085–1090. <https://doi.org/10.1039/c2nj20990j>.
- (3) Li, Y.; Xu, X.; Zhang, P.; Gong, Y.; Li, H.; Wang, Y. Highly Selective Pd@mpg-C3N4 Catalyst for Phenol Hydrogenation in Aqueous Phase. *RSC Adv* **2013**, *3* (27), 10973–10982. <https://doi.org/10.1039/c3ra41397g>.
- (4) Gutierrez-Ortiz, M. A.; Castano, A.; Pilar Gonzalez-Marcos, M.; Gutierrez-Ortiz, J. I.; Gonzalez-Velasco, J. R. *Influence of Operational Variables on the Catalytic Behavior of Pt/Alumina in the Slurry-Phase Hydrogenation of Phenol*; 1994; Vol. 33.
- (5) Chen, H.; Sun, J. Selective Hydrogenation of Phenol for Cyclohexanone: A Review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. Korean Society of Industrial Engineering Chemistry February 25, 2021, pp 78–91. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2020.11.022>.

NANOESTRUCTURAS TERNARIAS TIPO CORE@SHELL: Au@Mo(W)S₂ PARA LA REACCIÓN DE EVOLUCIÓN DE HIDRÓGENO

**A.J. Medina-Olivera, J.J Quintana González, R. Sun, J.C. Hernández Garrido
y L. Lajaunie**

*Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica y Química Inorgánica,
Universidad de Cádiz, Spain*

antoniojesus.medina@uca.es

Una de las formas más interesantes de producir energía limpia y, por tanto, de ayudar a frenar el cambio climático, es mediante la obtención de hidrógeno a partir del proceso denominado *water splitting*. Para lograrlo es fundamental la búsqueda de nuevos catalizadores que no estén basados en Pt con una buena actividad catalítica y sostenibilidad. Los dicalcogenuros de metales de transición (TMD) en capas como MoS₂, han atraído el interés de varios procesos químicos y catalíticos, incluido la reacción de evolución de hidrógeno (HER). Además, se ha demostrado que las nanoestructuras core@shell en las que un núcleo metálico está encapsulado por una capa TMD, como Au@MoS₂, mejoran el rendimiento de HER.¹ En este trabajo, investigamos la influencia de los heteroátomos basados en W en el rendimiento HER de las nanoestructuras Au@MoS₂.

Las muestras se obtuvieron mediante el método de reducción con borohidruro sódico a partir de un precursor de Au, seguido de la mezcla de los precursores de dicalcogenuro MoS₂ y WS₂ en diferentes proporciones molares. Este proceso constó de una etapa final de activación térmica en un horno tubular para la formación de las capas. El análisis estructural y composicional de las muestras se llevó a cabo mediante XPS y microscopía TEM con corrector de aberraciones. Con el objetivo de estudiar la relación entre la estructura y actividad catalítica, las mediciones de la reacción de evolución de hidrógeno (HER) se llevaron a cabo en una celda estándar de tres electrodos utilizando un potenciostato Biologic (SP-150e) en una disolución H₂SO₄ 0,5 M. Los electrodos se caracterizaron completamente mediante la combinación de voltamperometría de barrido lineal (LSV), voltamperometría cíclica (CV) y espectroscopia de impedancia (EIS).

La Figura 1 muestra las imágenes STEM adquiridas en la muestra Au@Mo(W)S₂-3 en la que hay un 3% molar del precursor de wolframio (dentro del total de moles de los precursores de dicalcogenuros). La formación de las nanoestructuras core@shell se destaca claramente en la imagen STEM. En particular, se observa la presencia de una capa única alrededor del núcleo metálico (flechas rojas en la Figura 1b). Además, se puede apreciar la excelente cristalinidad tanto de la capa superficial como del centro metálico. Cabe señalar que la presencia de W en el interior de la capa fue confirmada por el análisis EELS, en buena concordancia con los resultados XPS.

La Figura 2 muestra los resultados de actividad electroquímica. Los valores de sobrepotencial y pendiente de Tafel son iguales a 343 mV y 116 mV/dec para Au@WS₂ mientras que son iguales a 302 mV y 87 mV/dec para Au@Mo(W)S₂-3, respectivamente. Se observó que aquellas muestras que presentaban una combinación de ambos dicalcogenuros MoS₂/WS₂ con proporciones más bajas de WS₂, presentaron mejores resultados, traducido en una bajada de sobrepotencial y de pendiente de Tafel, que aquellas muestras con un solo tipo de dicalcogenuro Au@MoS₂ o Au@WS₂. Estos resultados muestran que los

rendimientos HER de Au@MoS₂ se pueden ampliar aún más gracias a un diseño sintético sencillo fácil que permite la introducción de una cantidad baja de defectos basados en W.

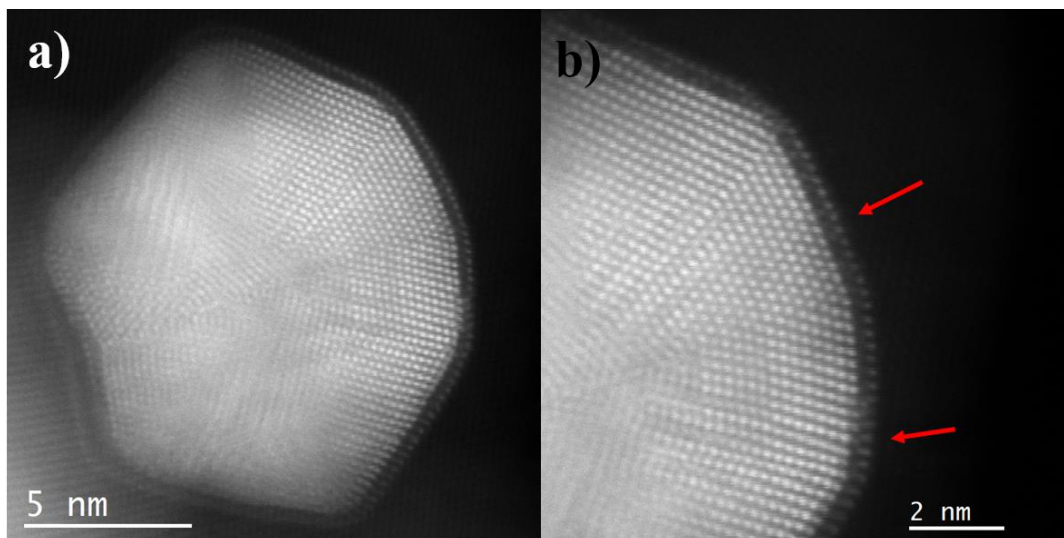


Figura 1. Imágenes HAADF-STEM de la muestra Au@Mo(W)S₂-3. Las flechas destacan la presencia de la capa externa.

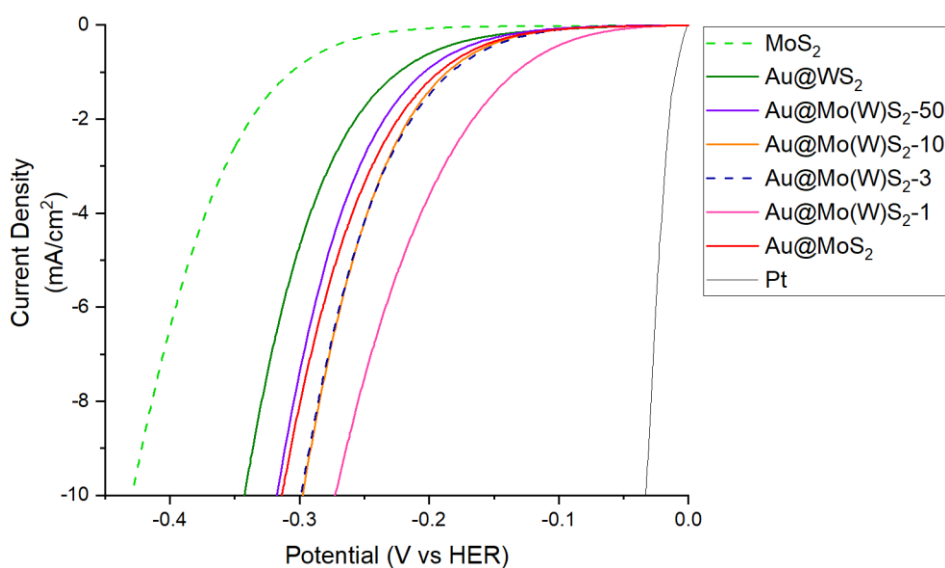


Figura 2. Curva de polarización de las muestras con diferentes proporciones de dicalcogenuros (*core-shell*), junto a la referencia de Pt.

¹ Bar-Ziv, R., Ranjan, P., Lavie, A., (...), Lajaunie, L., Bar-Sadan, M. (2019). Au-MoS₂ Hybrids as Hydrogen Evolution Electrocatalysts. ACS Applied Energy Materials 2(8), pp. 6043-6050

Agradecimientos

Esta investigación ha sido financiada por la Junta de Andalucía (FEDER-UCA18-107490), el programa de investigación e innovación Horizonte 2020 de la Unión Europea (acuerdo de subvención 823717-ESTEEM3), el Ministerio de Economía y Competitividad de España (PID2019-107578GA-I00), el Ministerio de Ciencia e Innovación MCIN/AEI/10.13039/501100011033, y la Unión Europea "NextGenerationEU"/PRTR (RYC2021-033764-I, CPP2021-008986). Los autores agradecen el uso de la instrumentación de (S)TEM proporcionada por la Instalación Nacional ELECMI ICTS ("División de Microscopía Electrónica", Universidad de Cádiz, DME-UCA).

PROCESO COMBINADO DE HIDRÓLISIS-DESOXIGENACIÓN ALTERNATIVO A LA PRODUCCION DE HVO EMPLEANDO PtNi/Al₂O₃ + Pd/C

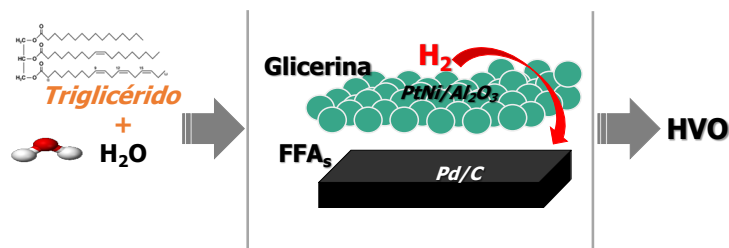
**M. V. Domínguez-Barroso¹, C. Herrera¹, M.A. Larrubia¹, M. Venegas-Calación²
J.J. Salas², L.J. Alemany¹**

¹ Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ciencias, Universidad de Málaga, España, E-29071

² Bioquímica y Biología Molecular de Productos Vegetales. Instituto de la Grasa (IG-CSIC), Sevilla, España.
vanesadominguez@uma.es

El aceite vegetal hidrotratado (HVO) es un combustible alternativo que reemplaza parcialmente al diésel en los motores de combustión interna. Se obtiene a partir de la hidrogenación de aceites vegetales o grasas animales, produciendo propano como subproducto. El proceso transformación implica un proceso catalítico y aporte de H₂ externo, condiciones severas de presión y temperatura (7-10 MPa y 350-400°C) y un catalizador de hidrotratamiento NiMo o CoMo como fase activa.

En este trabajo se propone un proceso para producir HVO a partir de aceites residuales de distinta calidad y procedencia sin aporte externo de H₂, en condiciones de agua subcrítica con un sistema de catalizadores que operan en tándem formado por un catalizador estructurado de Ni soportado en alúmina y un catalizador con base carbonosa, Pd/C.



Los ensayos se han realizado en un reactor a presión por cargas (PARR 4842) con un volumen útil de 600 cm³, en condiciones de agua subcrítica y empleando distintas materias grasas: aceite vegetal residual, aceites usados (UCO) y aceite de ricino parcialmente hidroxilado para testear la robustez del método [1], en las condiciones de reacción que se presentan en la **Tabla 1**. Se ha empleado un catalizador

Tabla 1. Condiciones de reacción

Aceite de girasol, aceite de cocina usado, aceite de ricino	
Relación en peso Agua/Aceite	2/1
Temperatura (°C)	300
Presión (MPa)	10.3
Tiempo (h)	4
Velocidad de agitación (rpm)	250
Carga del catalizador (%)	
PtNi/Al ₂ O ₃ +Pd/C	1-1

estructurado de PtNi con relación atómica superficial Pt:Ni=1:100 soportado sobre Al₂O₃ en forma de pellets de 1/8" que presenta después de activación *ex situ* en atmósfera de H₂ (20%H₂ en He;600°C;2h) una alta concentración de platino en la superficie que se asocia a la presencia de centros bimetalicos reducidos estabilizados en forma de partículas de Ni enriquecidas por Pt y un área BET de 117 m².g⁻¹ y un catalizador de Pd/C con un contenido en Pd del 1% sobre un carbono biomórfico sintetizado y conformado en forma de monolito que presenta una superficie carbonosa con un alto grado de grafitización y Pd en forma reducida y en forma óxido con un área BET de 402 m².g⁻¹.

En las condiciones ensayadas se registra el proceso de hidrólisis no catalítica del aceite con formación de ácidos grasos libres y glicerina con conversión completa del triglicérido. La presencia del catalizador PtNi/Al₂O₃ promueve el reformado en fase acuosa del glicerol, producto de hidrólisis, la reacción de WGS y la saturación/desoxigenación de los ácidos grasos. El hidrógeno generado se consume en la saturación *in situ* de los dobles enlaces presentes en el ácido graso alcanzando la saturación completa y desoxigenación parcial a 300°C. La combinación de los catalizadores PtNi/Al₂O₃ y Pd/C mejora la descarboxilación, ya que aumenta la proporción de H₂ disponible en el medio de reacción por la función metálica PtNi [2] y el Pd/C favorece la desoxigenación y mejora la calidad del hidrocarburo de naturaleza parafínica producido [1].

En la **Tabla 2** se presentan los resultados y características del HVO obtenido en función de las distintas materias grasas de partida empleando una relación Agua/MG=2/1, 1% en peso de PtNi/Al₂O₃, 300°C y 4h de reacción.

Tabla 2. Resultados y características del HVO obtenido en función del tipo de materia grasa empleando una relación Agua/MG=2/1, 1% en peso de PtNi/Al₂O₃, 300°C (10.3MPa) y 4h de reacción

<i>Composición del aceite</i>	Aceite de girasol	Aceite de cocina usado	Aceite de ricino
% TG	99.9	90	99
%FFA insaturado	90	90	91.5
Rendimiento a HC parafínico, %	86	85	90
<i>Características HVO</i>			
H/C	2.13	1.99	1.93
O/C	0.08	0.07	0.09
HHV, MJ.kg ⁻¹	43.5	43.2	39.4

Cuando se emplean aceites con un contenido en triglicéridos superior al 90% y con un porcentaje de ácidos grasos insaturados superior al 90%, se registra un rendimiento a hidrocarburo (HC) parafínico superior al 85%, una relación H/C y O/C que oscilan en torno al mismo valor, alcanzando una relación H/C próxima a 2 y un contenido global de oxígeno de entre el 7 y el 9%, y un poder calorífico superior (HHV) de entre 39.4 y 43.5 MJ.kg⁻¹, valores similares a los que presentaría un gasóleo comercial.

La sinergia de los catalizadores en tándem PtNi/Al₂O₃ y Pd/C permite mejorar la calidad del HVO producido al reducir el contenido global de oxígeno al 4% obteniendo un hidrocarburo con propiedades técnicas y adecuado para su uso directo en motores diésel.

Referencias

- [1] M.V. Domínguez-Barroso, C. Herrera, M.A. Larrubia, L.J. Alemany, Diesel oil-like hydrocarbon production from vegetable oil in a single process over Pt–Ni/Al₂O₃ and Pd/C combined catalysts, *Fuel Process. Technol.* 148 (2016) 110–116. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2016.02.032>.
- [2] V. Domínguez-Barroso, C. Herrera, M.Á. Larrubia, L.J. Alemany, Coupling of glycerol-APR and *in situ* hydrodeoxygenation of fatty acid to produce hydrocarbons, *Fuel Process. Technol.* 190 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2019.03.011>.

CATALIZADORES METÁLICOS DE Cu y Co SOPORTADOS EN SÍLICE HMS DOPADA CON Zr PARA LA OBTENCIÓN DE PRODUCTOS DE VALOR AÑADIDO POR HIDROGENACIÓN DE FURFURAL

R. Maderuelo-Solera, J.A. Cecilia, C. García-Sancho, R. Moreno-Tost, J. Mérida-Robles, P. Maireles-Torres

*Departamento de Química Inorgánica, Cristalografía y Mineralogía (Unidad Asociada al ICP-CSIC),
Facultad de Ciencias, Universidad de Málaga, Campus de Teatinos, 29071 Málaga, España.
rocions@uma.es*

La búsqueda de rutas sencillas, disolventes verdes y catalizadores activos y selectivos para la producción de productos químicos de interés a partir de la biomasa, ni sean costosos, es primordial como alternativa sostenible al uso de materias primas de origen fósil y sus derivados, cada vez más escasas y con un negativo impacto medioambiental. En este contexto, el furfural es conocido por su fácil obtención a partir de la biomasa lignocelulósica, en particular, por deshidratación de los azúcares C5 hemicelulósicos, y por ser una molécula plataforma que permite la síntesis de un amplio espectro de productos de alto valor añadido. Una de las reacciones más interesantes es su hidrogenación para la obtención de pentanodiol. Gracias a sus propiedades físico-químicas, estas moléculas se emplean en aplicaciones tales como la producción de fungicidas, monómeros para la síntesis de poliuretanos, desinfectantes, cosmética e incluso para producir poliésteres biodegradables de alta resistencia.

De los pentanodiolos obtenidos de la hidrogenación del furfural, con el empleo de catalizadores basados en metales no nobles, son muchos los trabajos centrados en la producción de 1,2-pentanodiol, mientras que para 1,5-pentanodiol hay menos estudios que consigan rendimientos destacables. En cuanto al 1,4-pentanodiol, los trabajos publicados son escasos, con rendimientos bajos. Es por ello que nuestro interés se ha centrado en el diseño de catalizadores metálicos activos y selectivos hacia estos diferentes pentanodiolos, pero usando metales no nobles, más abundantes, en lugar de catalizadores más costosos, donde se usan metales nobles tales como Pt, Rh, Ru o Pd, entre otros.

En este trabajo se ha estudiado la incorporación de fase metálicas de cobre y cobalto (mono y bimetálicos) en una sílice tipo HMS dopada con zirconio. Esta familia de catalizadores se ha denominado como ZrHMS- x Cu- y Co, donde x e y indican el porcentaje en peso de estos metales presentes en el catalizador reducido. Estos catalizadores se han caracterizado mediante diferentes técnicas físico-químicas, tanto frescos como usados, para establecer las correspondientes relaciones estructura-actividad-estabilidad.

Los estudios catalíticos se realizaron en un reactor a presión tipo batch durante 22 h, a 170 °C y 4 MPa de H₂ (Figura 1). En todos los ensayos se pudo observar una conversión completa de furfural y un rendimiento a pentanodiolos de hasta un 22%, siendo los catalizadores ZrHMS-15Cu y ZrHMS-7.5Cu-7.5Co los más selectivos a 1,4-pentanodiol. Por otra parte, se observa cómo estos catalizadores son capaces de obtener otros productos de interés como el alcohol tetrahydrofurfurílico (THFA) y 2-metilfurano (2MF). La cinética de la reacción se estudió entre 3 y 48 h, y se modificaron otros parámetros como la presión de H₂ y la pureza del furfural empleado.

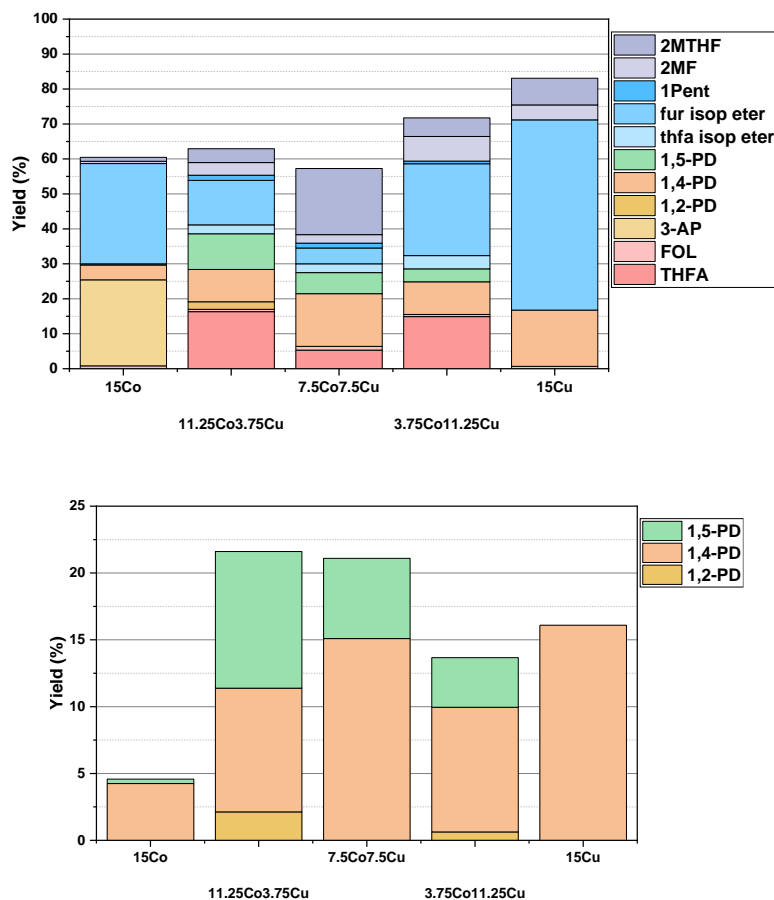


Figura 1: Rendimientos de los productos de la hidrogenación de furfural a 170 °C, 4MPa H₂, 22h (izquierda) y zoom de los rendimientos a pentanodioles (derecha).

Las imágenes de microscopía electrónica de transmisión (Figura 2) permiten comprobar que la dispersión del Zr, Co y Cu son homogéneas en las partículas de sílice HMS de los catalizadores.

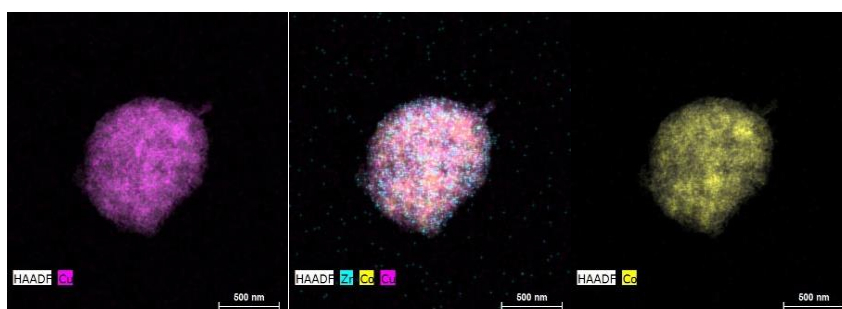


Figura 2: Imágenes de TEM del catalizador ZrHMS-7.5Cu-7.5Co.

Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo financiero del Ministerio de Ciencia e Innovación (PID2021-122736OB-C42), los fondos FEDER (Unión Europea) (UMA18-FEDERJA-171 y UMA20-FEDERJA-088) y la Universidad de Málaga.

SÍNTESIS DE FOTOCATALIZADORES BASADOS EN NITRUROS DE CARBONO PARA REDUCCIÓN DE CO₂ Y DESCOMPOSICIÓN DE H₂O

S.Vaquero-Vílchez¹, P. Nimax¹, P.L. Arias¹, I. Aguirrezabal-Telleria¹

¹ Departamento de Ingeniería Química y del Medio Ambiente. Escuela de Ingeniería de Bilbao, Universidad del País Vasco (UPV/EHU), Plaza Ingeniero Torres Quevedo, 1, E-48013, Bilbao, España
 saloa.vaquero@ehu.eus

La fotocatalisis es un ejemplo de proceso sostenible que ha experimentado un progreso sustancial en las aplicaciones relacionadas con el medio ambiente utilizando fotocatalizadores basados en semiconductores. Se han estudiado diferentes tipos de semiconductores para su aplicación en fotocatalisis, como el TiO₂, ZnO, CdS, etc. Sin embargo, este tipo de materiales presentan un aprovechamiento limitado de la radiación de la luz visible, la más abundante en el espectro solar.¹ La búsqueda de un fotocatalizador estable y eficiente es primordial en este campo. El g-C₃N₄ es un material con respuesta a la luz visible, siendo las posiciones de sus bandas de conducción y de valencia son -1.1 y 1.6 eV vs EEH, respectivamente², permitiendo así llevar a cabo las reacciones relevantes como la reducción de CO₂ y descomposición de agua. A diferencia de otros semiconductores que necesitan sales metálicas costosas en síntesis, el g-C₃N₄ puede prepararse fácilmente policondensando térmicamente un precursor barato rico en nitrógeno, como la dicianamida, cianamida, la melamina o urea.³ La Figura 1 muestra la condensación de la melamina para la obtención del g-C₃N₄. Actualmente, se están llevando a cabo diferentes estrategias para mejorar su conversión energética, empleando co-catalizadores, aumentando el área superficial del material, generando heterojunciones o incluso con deformación por vacantes⁴.

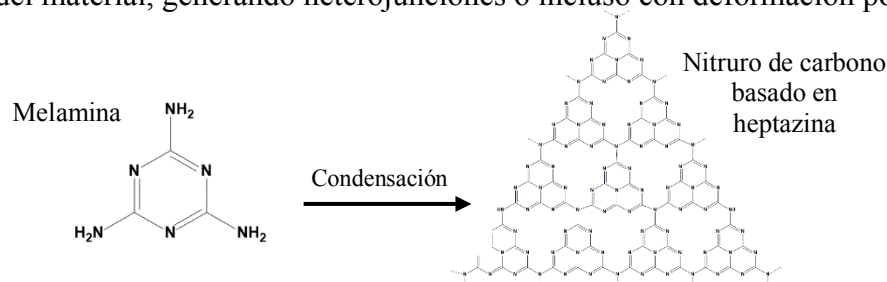


Figura 1. Condensación de la melamina para obtención del g-C₃N₄.

Las reacciones fotocatalíticas en fase gas representan una línea menos explorada, aunque prometedora, ya que permite una mayor separación y pureza del producto. Este estudio, Figura 2, se centra en la aplicación de un reactor continuo fotocatalítico para reacciones heterogéneas gas/sólido. La planta consta de una celda de doble emisión de luz, donde se utiliza como fuente de luz una lámpara de Xe y que permite operar bajo presión, permitiendo así estudiar la cinética de reacción. Además, una desactivación controlada mediante envenenamiento permite evaluar el rol de centro activo (metal, soporte, etc.) en catálisis.

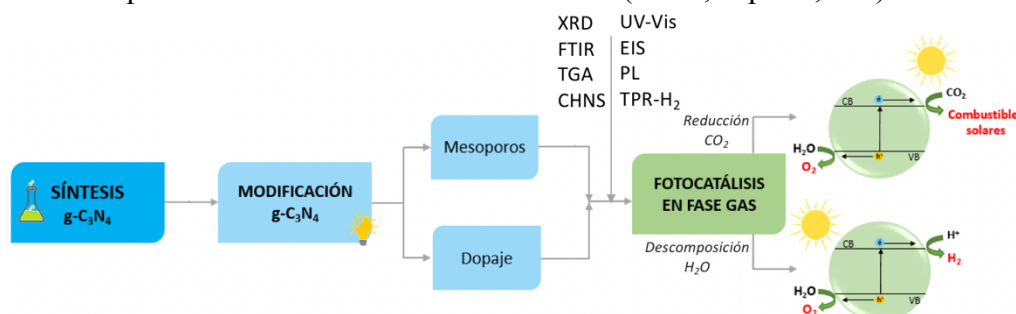


Figura 2. Metodología del proyecto.

En el presente trabajo se ha preparado el $g\text{-C}_3\text{N}_4$ a través de la policondensación térmica de derivados de la heptazina. Para mejorar las propiedades fotocatalíticas del material, como incrementar la absorción de luz visible o disminuir la recombinación de cargas fotogeneradas, se ha procedido a: i) aumentar el área superficial del $g\text{-C}_3\text{N}_4$ generando mesoporos en su estructura; ii) inserción de co-catalizadores. Para estudiar el efecto del dopaje y la mesoporosidad se ha realizado la caracterización óptica y estructural del material, con el objetivo de correlacionar estos resultados con la actividad del catalizador.

El XRD mostrado en la Figura 3a muestra la correcta inserción del Pd ya que entorno a los 40° y 45° se muestra un pico de intensidad correspondiente al Pd^0 . Por otro lado, una mayor anchura del pico a 28° demuestra la mesoporosidad de la muestra. En la Figura 3b se puede observar cómo la modificación del material puede afectar a su estabilidad térmica. Al insertar el Pd y el Pt, la muestra se descompone con mayor velocidad. Esto puede ser debido a que la inserción de metales nobles de lugar a un aumento en la velocidad de descomposición por fenómenos catalíticos (spillover de H_2 en Pd/Pt). Asimismo, la generación de mesoporos también contribuye a una menor estabilidad del material, ya que el efecto de spillover se acentúa al tener más superficie disponible. A partir de la Figura 3c se observa cómo una mayor porosidad y dopaje con Pd mejora la absorción de luz. La presencia de Pd aumenta la absorción de luz en el rango de 500-700 nm. Además, al aumentar el área superficial el almacenamiento de luz en el $g\text{-C}_3\text{N}_4$ es mayor lo que da lugar a una abundancia de huecos y electrones accesibles para la reacción fotocatalítica. La versatilidad del sistema permite estudiar las reacciones fotocatalíticas de descomposición del H_2O o reducción de CO_2 , en combinación con estudios cinéticos bajo presión y en presencia de moléculas orgánicas para estudiar la mecanística de reacción.

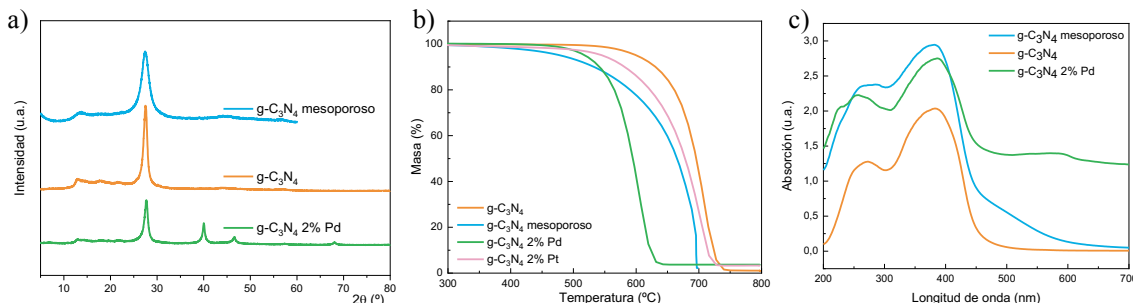


Figura 3. a) XRD; b) TGA; c) UV-Vis del $g\text{-C}_3\text{N}_4$, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ dopado con 2% de Pd o Pt y $g\text{-C}_3\text{N}_4$ mesoporoso

1. Chang, W. et al. Highly efficient H_2 production over NiCo_2O_4 decorated $g\text{-C}_3\text{N}_4$ by photocatalytic water reduction. *Chemical Engineering Journal* 362, (2019)
2. Liang, J. et al. A review on $g\text{-C}_3\text{N}_4$ incorporated with organics for enhanced photocatalytic water splitting. *J. Mater. Chem. A. Mater.* 9, (2021)
3. Ye, S., et al. A review on $g\text{-C}_3\text{N}_4$ for photocatalytic water splitting and CO_2 reduction. *Applied Surface Science* vol. 358, (2015)
4. Hayat, A. et al. Recent Advancement of the Current Aspects of $g\text{-C}_3\text{N}_4$ for its Photocatalytic Applications in Sustainable Energy System. *Chemical Record* 22, (2022)

INVESTIGATION ON SYNERGETIC MECHANISM OF PALLADIUM-Ga₂O₃ CATALYSTS FOR OXIDATIVE ETHANE DEHYDROGENATION

M. Zhao, M.B. Moreno, J. Martínez Triguero, J.M. Lopez Nieto, P. Concepción

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

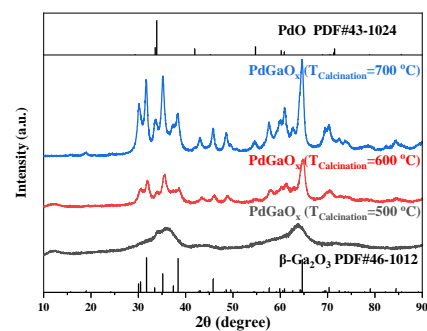
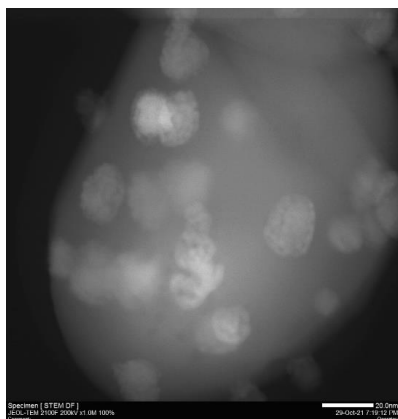
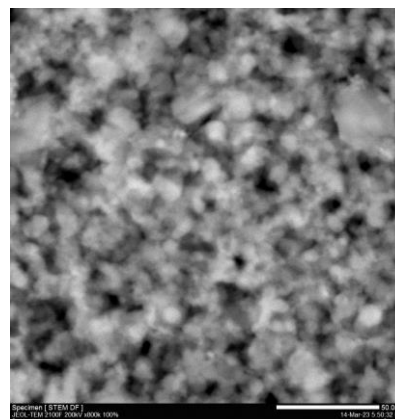
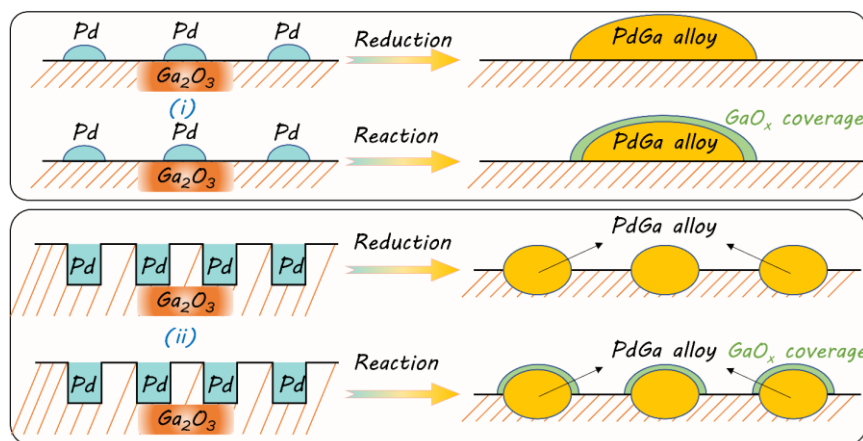
Light alkanes such as ethylene (C₂H₄) are important building blocks for a large number of chemicals in the petrochemical industry^[1]. The current state-of-the-art process for the production of ethylene involves the thermal steam cracking of naphtha and ethane, which suffers from high energy consumption and severe coking problems. Consequently, considerable effort has been devoted toward developing alternative processes, such as the catalytic oxidative dehydrogenation (ODH) of alkanes to olefins. Normally, using soft oxidant as CO₂ is more desirable due not only to the abatement of anthropogenic greenhouse gases but also to the production of energy stock ethylene coupled with small molecules of CO, H₂ for further Fischer-Tropsch process^[2].

Gallium oxide is a potentially alternative catalyst for OEDH due to high dehydrogenation activity and environmentally friendly^[3]. Moreover, under hydrogen atmosphere, gallium oxide is defective and the state of the surface Ga species is complicated, including Ga³⁺ species, Ga^{δ+}, GaH_x and so forth^[4]. Furthermore, Pd is a superior H₂ activator, the addition of Pd can promote the reduction of gallium oxide, forming PdGa alloy and consequently increasing complexity of the system. The individual roles of PdGa alloy and Ga₂O₃ and the nature of their synergy are still elusive. Especially, catalyst structure evolution under ethane-CO₂ oxidative reaction conditions is rarely reported. Therefore, capturing reaction-induced surface configurations and determining the evolution of surface adsorbed species under in situ conditions are necessary to understand the interaction between PdGa alloy and Ga₂O₃ and the essence of the synergetic effect.

In this work, to identify the synergistic effect between PdGa alloy and Ga₂O₃ for ODH of ethane with CO₂, two types of catalysts have been prepared, i) 1wt% Pd impregnated on commercial Ga₂O₃ and ii) mesoporous 1 wt% Pd-Ga₂O₃ prepared by the one-pot sucrose-assisted method (Table 1 and Figure 2). Based on characterization data such as high-angle annular dark-field scanning transmission electron microscope (AC-HAADF-STEM, Figure 3), low-temperature IR-CO adsorption, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), C₂H₆ temperature-programmed surface reaction (C₂H₆-TPSR) and H₂-D₂ isotopic exchange, gallium hydride/hydroxide species and PdGa alloyed species have been identified. We found that the PdGa alloy is responsible for C-H bond cleavage and that the reaction-induced GaO_x/PdGa alloy interface promote CO₂ dissociation, giving high C₂H₄ selectivity according to an oxidative dehydrogenation reaction path: CO₂+C₂H₆→C₂H₄+CO+H₂O. Moreover, catalyst restructuring ending in highly dispersed PdGa alloys or PdGa core@Ga₂O₃ shell structures could be identified as displayed in Figure 4, depending on the morphology of the catalyst and the reaction conditions.

Table 1. Surface area and Pd metal size after calcination

Catalysts	Área (m ² /g)	Metal size (nm)
Commercial Ga ₂ O ₃	15	-
Pd/Commercial Ga ₂ O ₃	15	20
Mesoporous Ga ₂ O ₃	96	-
Mesoporous Pd-Ga ₂ O ₃	92	-


Figure 2. XRD of mesoporous Pd-Ga₂O₃

Figure 3a. Pd supported on commercial Ga₂O₃

Figure 3b. Sucrose-assisted method prepared mesoporous Pd-Ga₂O₃

Figure 4. Possible structure evolution under reaction conditions

ACKNOWLEDGMENTS

This work was funded by the Ministerio de Ciencia e Innovación, reference PID2021-126235OB-C31.

M. Zhao would like to thank the Chinese Scholarship Council for the financial support.

REFERENCES

- [1] Chem. Soc. Rev., 2021, 50, 4564-4605
- [2] ACS Catal. 2018, 8, 3454-3468
- [3] Angew. Chem. 2022, 134, e202201453
- [4] Angew. Chem. Int. Ed. 2014, 53, 9251- 9256

PROMOTING GADOLINIUM-DOPED CERIA VIA EXSOLUTION OF METALLIC ALLOYED NANOPARTICLES

**A. López-García¹, A. Represa¹, M. I. Valls¹, A. B. Hungría², A. J. Carrillo¹,
J. M. Serra¹**

¹ Instituto de Tecnología Química (Universitat Politècnica de València – Consejo Superior de Investigaciones Científicas), Avinguda dels Tarongers, s/n, 46022 Valencia, Spain

² Departamento de Ciencia de Materiales, Ingeniería Metalúrgica y Química Inorgánica, Universidad de Cádiz, Campus Río San Pedro, 11510 Puerto Real, Spain
alopgar1@itq.upv.es

Exsolution is lately emerging as a promising alternative to other classic functionalization methods, such as impregnation. This method is based on the promotion of metallic nanoparticles to the surface of a material (metallic oxides such as perovskites, for instance) under reducing conditions and, typically, medium-high temperatures (600-1000 °C). This way, metallic atoms migrate from the structure of the material itself into the surface, where they nucleate and grow, until the formation of “socketed” nanoparticles. This anchoring of the metallic nanoparticles to the oxide backbone brings several advantages, like increased resistance to high temperature issues (sintering of the nanoparticles) or to coke formation. Besides, exsolution provides better control over distribution and size of the nanoparticles and the possibility of obtaining alloyed metallic nanoparticles. In this case, doping CeO₂ based materials with different metallic atoms led to the exsolution of bimetallic nanoparticles on the surface, which appears to be an interesting strategy to improve the catalytic performance.

In this work, Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{2-δ} was doped with different metallic atoms (Ru, Rh or both) in order to exsolve alloyed metallic RuRh nanoparticles. For this purpose, (Ce_{0.8}Gd_{0.2})_{0.94}M_{0.06}O_{2-δ} was exsolved at 700 °C for 4 hours under 5% H₂/Ar flow. This treatment resulted in well dispersed, between 2-4 nm exsolved metallic nanoparticles of Ru, Rh for single metal doped cerias. In the case of (Ce_{0.8}Gd_{0.2})_{0.94}Ru_{0.03}Rh_{0.03}O_{2-δ}, we proved alloyed Ru-Rh nanoparticle exsolution via TEM characterization for the first time in these materials. Each material was tested as catalyst in methanation reaction to prove the enhanced catalytic activity and high selectivity with exsolved nanoparticles. These tests also proved the stability of these nanoparticles under reaction conditions, showing no loss in number or changes in sizes, according to the *post-mortem* SEM characterization performed. Our results show a promising method to effectively functionalize the surface of ceria oxides with highly dispersed, stable nanoparticles and the possibility of easily obtaining metallic alloys.

PHOTOCATALYTIC DEGRADATION OF AMOXICILLIN UPON SUNLIGHT IRRADIATION A MACROCOMPOSITE PHOTOCATALYST

S. Slimani Tlemcani, Z. Marín, M. Canle

*Universidade da Coruña. Grupo React!. Facultade de Ciencias & CICA. E-15071 A Coruña, Spain
saad.slimanitlemcani@udc.es, moises.canle@udc.es*

TiO₂-P25 based photocatalyst have been intensively studied due to their lack of toxicity, chemical stability, high activity and low cost. TiO₂ photocatalysis is a convenient way to degrade persistent organic pollutants in water, using solar irradiation induced by HO[•] radicals that are generated during the process. Macrocomposites can be filtered out by simple decantation or gravity filtration, avoiding additional energy costs.

In this work, we prepare macrocomposite photocatalysts based on kaolin and TiO₂-P25 (90% + 10%), by impregnation with Cu²⁺ and cobalt Co²⁺ in different concentrations. These materials were characterized by XRD, diffuse reflectance, SEM and other techniques. The different parameters that control photodegradation of amoxicillin (**AMO**) in water were optimised: pH and **AMO** concentration, photocatalyst load, etc. Monitorization was carried out by HPLC, UV-Vis and TOC. Photoproducts were identified by HPLC/MS.

Promising results have been obtained both with Cu²⁺ and Co²⁺, *ca.* 90% degradation taking place in *ca.* 180 min upon sunlight irradiation.

INMOVILIZACIÓN DE FOTOCATALIZADORES BASADOS EN g-C₃N₄ PARA LA DEGRADACIÓN DE FÁRMACOS CITOSTÁTICOS

M. Barbero-Ramírez, A. Pérez-Molina, S. Morales-Torres, F.J. Maldonado-Hódar, L.M. Pastrana-Martínez

Nanotech – Nanomateriales y Tecnologías Químicas Sostenibles, Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias, Universidad de Granada. Avenida de Fuente Nueva, 18071 Granada, Spain
lpastrana@ugr.es

En la actualidad, la acumulación de contaminantes emergentes en los recursos hídricos constituye un problema ambiental y de salud pública, entre los que destacan fármacos, pesticidas, productos de higiene personal, etc. Una parte de estos compuestos contaminantes son fármacos diseñados para el tratamiento oncológico, denominados citostáticos. Estos fármacos son encontrados frecuentemente en el agua, debido a la metabolización incompleta en el paciente y posterior excreción a través de la orina.

La tecnología de fotocátalisis usando semiconductores se ha convertido en una de las estrategias más prometedoras para la degradación de contaminantes debido a su carácter medioambiental, no tóxico y a su alta eficiencia con el uso de la energía solar. Recientemente, el nitruro de carbono grafítico (g-C₃N₄), como fotocatalizador no metálico, ha atraído una amplia atención en el campo de la fotocátalisis ya que presenta un valor de *band gap* de 2,7 eV correspondiendo a una absorción en la zona visible del espectro solar, es barato, estable, con elevada capacidad de reutilización y no tóxico [1]. En cuanto a su aplicación en fotorreactores, el uso de catalizadores en forma de polvo (*slurries*) tiene asociados varios inconvenientes, incluida la difícil separación del catalizador del efluente tratado, aumentando el coste de la operación. Este trabajo se centra en el estudio del comportamiento fotocatalítico de materiales basados en g-C₃N₄ para la eliminación de metotrexato (MTX) como agente citostático. Los fotocatalizadores serán inmovilizados sobre anillos de vidrio (raschig), favoreciendo la recuperación/reutilización del catalizador. La actividad fotocatalítica será evaluada en un reactor de flujo continuo, ya que permite la posibilidad de trabajar a mayores volúmenes y baja concentración de contaminante.

Materiales y métodos

La síntesis de g-C₃N₄ se realizó por descomposición térmica a 550 °C durante 4 h bajo atmósfera de aire y utilizando como precursor melamina [2]. El catalizador preparado fue caracterizado mediante diferentes técnicas fisicoquímicas, como adsorción física de N₂ a –196 °C, difracción de rayos X (DRX) y microscopía electrónica de transmisión (STEM), entre otras. El catalizador fue soportado sobre anillos de raschig de vidrio (5x5 mm) mediante una técnica de inmersión (*dip-coating*) utilizando una suspensión de 5% w/v en etanol absoluto. Los anillos obtenidos fueron secados a 100 °C durante 6 h. Este procedimiento se repitió durante varios ciclos para obtener muestras de espesor creciente con 5, 10, 25 y 50 capas. La eficiencia fotocatalítica del catalizador inmovilizado se evaluó bajo radiación LED-solar ($\lambda = 380-840$ nm). Para ello, los anillos se colocaron en un reactor cilíndrico de vidrio de borosilicato (15 mm de diámetro interno y 108 mm de longitud) con 19 mL de volumen útil una vez lleno con 60 anillos recubiertos de g-C₃N₄. Un volumen de 50 mL de disolución acuosa de contaminante MTX (2 mgL⁻¹) fue colocado en un recipiente, continuamente agitado magnéticamente y con una corriente de aire. En una reacción típica la disolución de trabajo fue bombeada hacia el reactor en modo de recirculación continua con un flujo de 0.1 mL min⁻¹, en fase oscura durante 1 h y en fase de iluminación durante 6 h. La determinación de la concentración de contaminante se realizó mediante cromatografía líquida de alta resolución con un detector de diodos array (UPLC-DAD).

Resultados y discusión

La morfología de la muestra fue estudiada mediante STEM (Figura 1a), observando una estructura formada por láminas agregadas. Por otro lado, el g-C₃N₄ presentó un valor de $S_{BET} < 5 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ y una isoterma Tipo II – Tipo IV, características de materiales mesoporosos. En el difractograma de rayos X (DRX) se observaron dos picos, uno situado a 12.6° y otro más intenso a 27.2°, correspondientes al empaquetamiento estructural de heptazina y al apilamiento entre capas de g-C₃N₄, respectivamente (JCPDS 87-1526). Las propiedades ópticas fueron analizadas usando espectroscopía de reflectancia difusa UV (DRUV). Los resultados mostraron una intensa banda de adsorción en el rango del visible asociada a transiciones $\pi-\pi^*$ del sistema de anillos conjugados en el material.

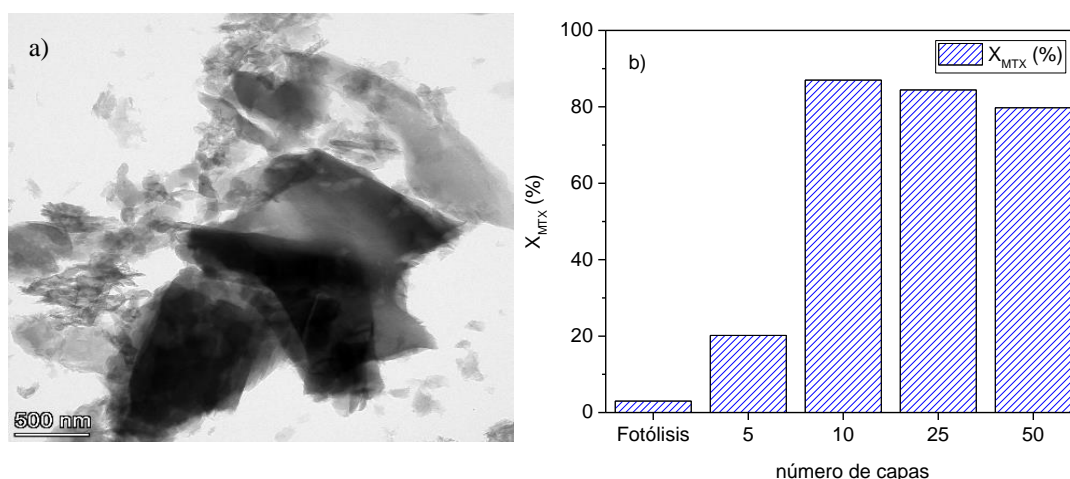


Figura 1. a) Imagen de STEM de g-C₃N₄; y b) efecto del número de capas de g-C₃N₄ en los anillos de raschig sobre la degradación de MTX bajo radiación LED-solar y en modo recirculación.

La degradación fotoquímica del MTX se llevó a cabo en ausencia de catalizador utilizando LED-solar. En estas condiciones, se observó una disminución de la concentración de MTX del 3% tras 6 h de irradiación (Figura 1b). La conversión de MTX (X_{MTX}) obtenida utilizando los anillos de raschig con diferente número de capas se muestra en la Figura 1b. La conversión obtenida fue de 20.1, 87.0, 84.4 y 79.5% para los anillos con 5, 10, 25 y 50 capas, respectivamente. Estos resultados muestran que la actividad fotocatalítica aumenta considerablemente con los anillos de 5 a 10 capas observándose una ligera pérdida de actividad fotocatalítica con anillos con más de 10 capas. Por último, se realizaron ensayos de reutilización con los anillos de 10 capas (resultados no mostrados), obteniendo la misma eliminación de MTX después de reutilizar los anillos durante 4 ciclos consecutivos y confirmando la estabilidad de los mismos.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado por los Proyectos ref. B-RNM-486-UGR20 de la Junta de Andalucía y ref. RTI2018-099224-B-I00 del MCIN/AEI/10.13039/501100011033/FEDER “Una manera de hacer Europa”. Á.P.-M. agradece al Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades /FEDER “Una manera de hacer Europa” por su contrato predoctoral (ref. PRE2019-087946). L.M.P.-M. (RYC-2016-19347) y S.M.-T. (RYC-2019-026634-I) agradecen al MCIN/AEI/10.13039/501100011033 y FSE “El FSE invierte en tu futuro” sus contratos Ramón y Cajal.

Bibliografía

- [1] W.J. Ong, L.L. Tan, Y.H. Ng, S.T. Yong, S.P. Chai, Graphitic carbon nitride (g-C₃N₄)-based photocatalysts for artificial photosynthesis and environmental remediation: are we a step closer to achieving sustainability? *Chem. Rev.* 116 (2016) 7159–7329.
- [2] A. Perez-Molina, L.M. Pastrana-Martínez, S. Morales-Torres, F.J. Maldonado-Hodar, Photodegradation of cytostatic drugs by g-C₃N₄: Synthesis, properties and performance fitted by selecting the appropriate precursor *Catalysis Today*, 418 (2023) 114068.

SÍNTESIS DE CERIA COMO SOPORTE DE CATALIZADORES $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2$ PARA LA OXIDACIÓN COMPLETA DE METANO

A. Choya, B. de Rivas, J.I. Gutiérrez-Ortiz, R. López-Fonseca

*Tecnologías Químicas para la Sostenibilidad Ambiental (TQSA), Dpto. Ingeniería Química, Facultad de Ciencia y Tecnología, Universidad del País Vasco UPV/EHU, Leioa.
andoni.choya@ehu.eus*

Introducción

El gas natural vehicular (o GNV) es considerado una alternativa fiable a los combustibles líquidos tradicionales como la gasolina y el diésel, y puede servir como tecnología de transición hacia fuentes energía basadas en el H_2 . Los vehículos impulsados con GNV producen menos emisiones de CO_2 y NO_x que los combustibles tradicionales. Sin embargo, estos motores emiten una pequeña concentración de metano ($< 1\%$ vol.) que debe ser eliminada, ya que este es un potente gas de efecto invernadero. El óxido de cobalto de tipo espinela (Co_3O_4) es un catalizador relativamente activo para la oxidación de este metano residual, gracias a sus buenas propiedades redox. El Co_3O_4 se suele depositar sobre medios porosos, como alúmina (Al_2O_3) o magnesia (MgO), ya que, en su forma másica, posee propiedades texturales y estructurales bastante pobres. Sin embargo, la fuerte interacción cobalto-soporte que se genera suele tener efectos negativos sobre las propiedades redox. Por esta razón, en este trabajo se plantea la utilización de ceria (CeO_2) como soporte para el Co_3O_4 , de forma que esta mejore tanto las propiedades redox como las propiedades texturales y estructurales del óxido de cobalto depositado.

Desarrollo experimental

Se sintetizaron seis soportes de CeO_2 por medio de diferentes rutas. Las rutas de síntesis utilizadas fueron la precipitación con hidróxido amónico (CN), con carbonato sódico (CC) y la precipitación asistida con surfactante (TH), así como la calcinación directa de nitrato de cerio (DC), la síntesis por combustión en solución usando glicina como combustible (SCS) y la complexación sol-gel mediante citrato (SG). Los catalizadores de $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2$ se prepararon mediante precipitación de nitrato de cobalto sobre los soportes sintetizados, utilizando carbonato sódico como agente precipitante. La carga nominal de Co seleccionada fue 30% en peso. Todos los soportes y catalizadores preparados se calcinaron a $600\text{ }^\circ\text{C}$ durante 4 horas para obtener sus respectivas formas finales. Los soportes y catalizadores se caracterizaron mediante diversas técnicas (fisisorción de N_2 , XRD, WDXRF, espectroscopia Raman, STEM/EDS, XPS, H_2 -TPR y CH_4 -TPRe). La actividad de los catalizadores se estudió en un reactor tubular de lecho fijo a 60.000 h^{-1} y en el rango de temperaturas de 200 a $600\text{ }^\circ\text{C}$, con una corriente de reacción de composición $1\%\text{CH}_4/10\%\text{O}_2/89\%\text{N}_2$.

Resultados y discusión

Los soportes de CeO_2 sintetizados presentaron propiedades texturales y estructurales variadas. En base a los resultados de los ensayos de fisisorción de N_2 y XRD los seis soportes se pudieron agrupar en tres parejas con propiedades similares. Así, los soportes CN y DC presentaron superficies específicas de $63\text{-}72\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ y tamaños de cristal en torno a 16 nm . Por su parte, los soportes SCS y SG alcanzaron superficies de $32\text{-}36\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ y tamaños de cristal entre $23\text{-}28\text{ nm}$. Por último, los soportes TH y CC mostraron superficies específicas muy bajas ($8\text{-}10\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$) con tamaños de cristal que llegaron a 32 nm . Las propiedades redox de los soportes se vieron influenciadas por el método de síntesis utilizado. Así, el grado de

reducción de los soportes, determinado mediante H₂-TPR, varió entre el 42% (CC) y el 54% (CN y DC), encontrándose además que, de forma general, los soportes con mejores propiedades texturales y estructurales presentaban también mayor reducibilidad y por tanto una presencia superior de especies de oxígeno activas, lo que les permitiría un efecto de promoción redox más pronunciado sobre el Co₃O₄ soportado sobre ellos.

Las propiedades físico-químicas de los catalizadores de cobalto también variaron significativamente según el soporte de ceria utilizado. De este modo, los catalizadores soportados sobre las muestras con mejores propiedades (CN y DC) presentaron una mayor dispersión del cobalto depositado, caracterizada por un tamaño de cristal del Co₃O₄ más pequeño, entre 26-31 nm. Por su parte, los catalizadores preparados sobre el resto de soportes presentaron tamaños de cristal significativamente superiores (entre 34-44 nm), detectándose, además, mediante mapas STEM/EDS, la presencia de Co₃O₄ segregado en su estructura debido a que dichos soportes no poseían suficiente superficie específica.

El análisis de la composición superficial de los catalizadores mediante XPS reveló que los catalizadores soportados sobre las muestras con mejores propiedades (CN y DC) presentaban una mayor cantidad de especies de Ce⁴⁺ en su superficie, esto es, se encontraban en un mayor estado de oxidación, de acuerdo con su mayor grado de reducibilidad. Como consecuencia, dichos catalizadores exhibían una presencia más significativa de especies de Co³⁺ en su superficie, lo que llevaba a una mayor concentración de especies de oxígeno de red, que son las que se presumen activas para la oxidación completa de metano. En este sentido, el análisis de la reactividad de dichas especies de oxígeno mediante CH₄-TPR en ausencia de oxígeno reveló que estos catalizadores presentaban un mayor consumo de O₂ a bajas temperaturas (0.25-0.30 mmol O₂ g_{Co}⁻¹), representativo de la presencia de especies de oxígeno activas para la oxidación de metano.

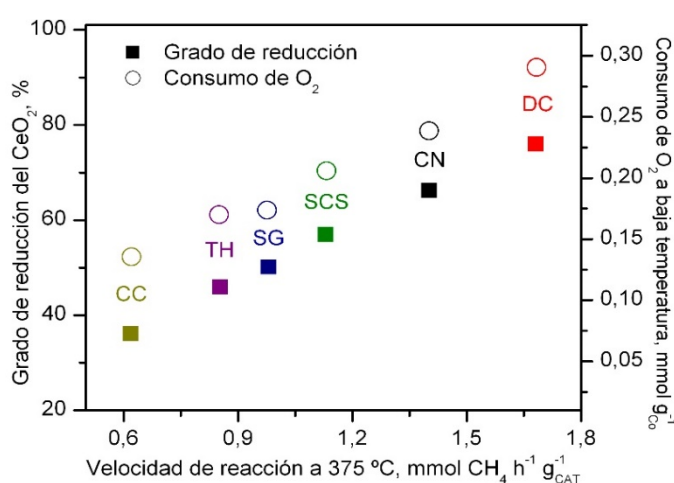


Figura 1. Correlación entre la actividad de los catalizadores Co₃O₄ y sus propiedades redox.

Todos los catalizadores estudiados presentaron una selectividad del 100% a la formación de CO₂ en todo el intervalo de temperatura (200-600 °C). Los valores de velocidad de reacción, calculados a baja temperatura (375 °C) por el método diferencial, revelaron que los catalizadores soportados sobre CN y DC (1.40 y 1.68 mmol CH₄ h⁻¹ g⁻¹, respectivamente) fueron los más activos. La razón del mejor comportamiento de estos dos catalizadores, tal como se deduce de los resultados presentados en la Figura 1, fue la mayor reducibilidad de sus soportes de CeO₂, lo que generó un mayor efecto de promoción de las propiedades redox del Co₃O₄ depositado sobre ellos, lo que su vez se tradujo en una mayor concentración de especies de oxígeno activas en estos catalizadores.

Agradecimientos

Los autores desean agradecer el apoyo financiero prestado por el Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades (PID2019-107105RB-I00 AEI/FEDER, UE y PDC2022-133897-I00), el Gobierno Vasco (IT1509-22) y la Universidad del País Vasco UPV/EHU (DOCREC21/23).

MOFs COMO PRECURSORES DE CATALIZADORES BASADOS EN ÓXIDO DE CERIO DOPADO CON LANTÁNIDOS PARA LA REACCIÓN INVERSA DE DESPLAZAMIENTO DE GAS DE AGUA

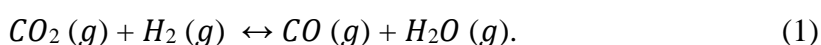
C. Martínez-Gómez^{1,2}, R.L. Vasile², C. Herrera³, B. Bachiller-Baeza¹, F. Gándara², C. Álvarez-Galván¹.

¹ Instituto de Catálisis y Petroleoquímica – Calle Marie Curie, 2, 28049, Madrid.

² Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid – Calle Sor Juana Inés de la Cruz, 3, 28049, Madrid.

³ Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Málaga – Bulevar Louis Pasteur, 31, 29010, Málaga.
carlos.martinez.gomez@icp.csic.es

Este trabajo está motivado por la necesidad de desarrollar nuevos procesos para la mitigación de las emisiones de gases de efecto invernadero, como es la reducción catalítica de CO₂ a CO con H₂ mediante la reacción inversa de desplazamiento de gas de agua (RWGS):



Este es un proceso endotérmico ($\Delta H_{298^\circ\text{K}} = 41.5 \text{ kJ/mol}$), por lo que se debe emplear un catalizador con resistencia térmica a temperatura elevada. Los catalizadores utilizados están basados en ceria (CeO₂) dopada con distintos lantánidos, con el fin de aumentar las vacantes de oxígeno. Estas tienen un papel fundamental en la actividad catalítica, favoreciendo la adsorción de CO₂ y modulando la movilidad de oxígeno del soporte, que incide en la formación de agua (etapa limitante de la velocidad de la reacción) [1]. La mayor parte de los catalizadores preparados se han obtenido por calcinación de MOFs (Metal-organic frameworks). Estos materiales son compuestos de coordinación cristalinos porosos formados por la unión de centros metálicos a través de ligandos orgánicos. Esto hace que se formen una serie de estructuras que se extienden en varias dimensiones del espacio, formando un catalizador poroso con gran superficie activa, permitiendo a las moléculas acceder a un mayor número de centros activos. El proceso de calcinado mantiene parte de la porosidad y consigue propiedades electrónicas y del centro activo muy eficientes e innovadoras [2].

Se prepararon distintos catalizadores basados en óxido de cerio dopado con lantánidos sintetizados por el método sol – gel (“SG”, un método clásico de química suave, (Ce_{0.9}La_{0.1}O_{1.95})), como referencia comparativa, y por calcinación de MOFs, “CL”, utilizando diversos lantánidos y distintas proporciones de estos: Ce_{0.95}La_{0.05}O_{1.975}, Ce_{0.9}La_{0.1}O_{1.95}, Ce_{0.8}La_{0.2}O_{1.90}, Ce_{0.9}Pr_{0.1}O_{1.95}, Ce_{0.9}Nd_{0.1}O_{1.95}. También se preparó un catalizador basado en Ni_{0.1}/(Ce_{0.9}La_{0.1}O_{1.95})_{0.9}, por sol – gel, para estudiar la influencia de la incorporación de la fase metálica en la reactividad. A continuación, se estudió su comportamiento catalítico a distintas temperaturas de reacción (500, 600, 700 °C), a presión atmosférica, operando a la misma velocidad espacial (300 L/h·g) y H₂/CO₂ = 2. Tras reacción, los catalizadores se caracterizaron por diversas técnicas: (1) estructuralmente, por difracción de rayos X de polvo (DRXP) y espectroscopía Raman, (2) morfológicamente, por microscopía electrónica de barrido (SEM) y (3), químicamente (composición química superficial) por espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) con el fin de determinar correlaciones entre distintas propiedades fisicoquímicas y su reactividad para el proceso RWGS.

Por difracción de rayos X (Figura 1 – C) se observa cómo se desplaza el pico de intensidad máxima correspondiente al óxido mixto de cerio – lantano, lo que se atribuye a la incorporación del La en las posiciones del Ce dentro de la estructura de la ceria. En las micrografías SEM (Figura 1 – A.1. y A.2.) se observa la morfología de los catalizadores obtenidos por calcinación de MOFs. Esta consiste en prismas hexagonales, formados por agregados de nanopartículas, que otorgan al material una elevada porosidad, lo que incidiría

favorablemente en el aumento de la dispersión por peso de catalizador y en la transferencia de calor, disminuyendo la formación de puntos calientes. Por Espectroscopía de Raman (Figura 1 – B.1. y B.2.) se puede observar como para la muestra $Ce_{0.9}La_{0.1}$, obtenida por calcinación de MOF (B.1.), hay un aumento muy notable de vacantes de oxígeno extrínsecas (Ln^{3+}) e intrínsecas (Ce^{3+}), en comparación con el mismo catalizador preparado por una síntesis tradicional (sol – gel) (B.2.).

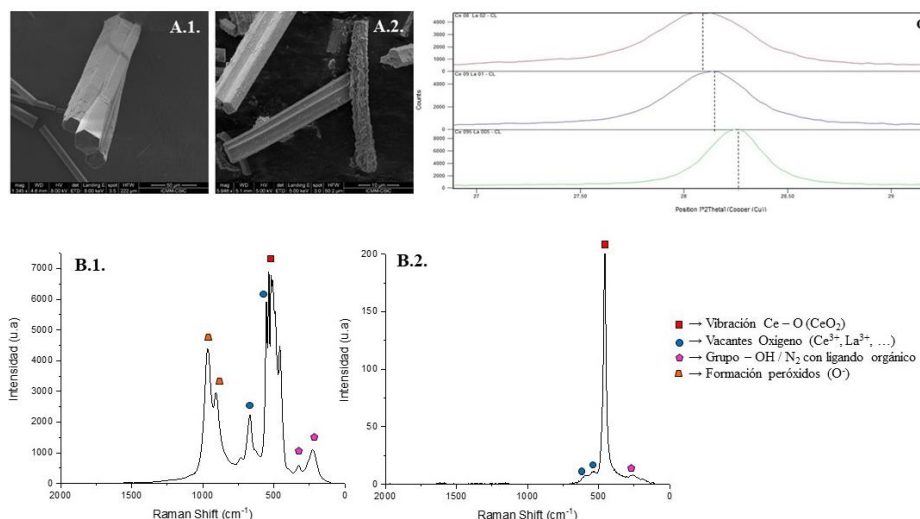


Figura 1. Micrografías SEM de un catalizador tipo MOF $Ce_{0.8}La_{0.1}$ sin calcinar (A.1.) y tras calcinar (A.2.). Espectros Raman del catalizador $Ce_{0.9}La_{0.1}$ – CL (B.1.) y el mismo por síntesis sol – gel (B.2.). Difractogramas de Rayos X de $Ce_{0.8}La_{0.2}$ – $Ce_{0.9}La_{0.1}$ – $Ce_{0.95}La_{0.05}$ (C).

De los test catalíticos a 600 °C se extrae que todos los catalizadores sintetizados a partir de MOFs alcanzan una selectividad a CO del 100%. Los sintetizados por calcinación de MOF producen mayor rendimiento en comparación a aquellos con la misma composición, preparados por sol – gel, que se desactivan por formación de depósitos de carbón, tal como indican los espectros Raman. El catalizador $Ni/Ce_{0.9}La_{0.1}$ – SG produce mayor conversión de CO_2 y rendimiento a CO, debido al papel de las partículas de Ni^0 , disociando la molécula de H_2 . El catalizador $Ce_{0.8}La_{0.2}$ – CL, aún sin fase metálica, ofrece resultados muy prometedores, que se atribuyen, en parte, al aumento en la proporción de vacantes de oxígeno.

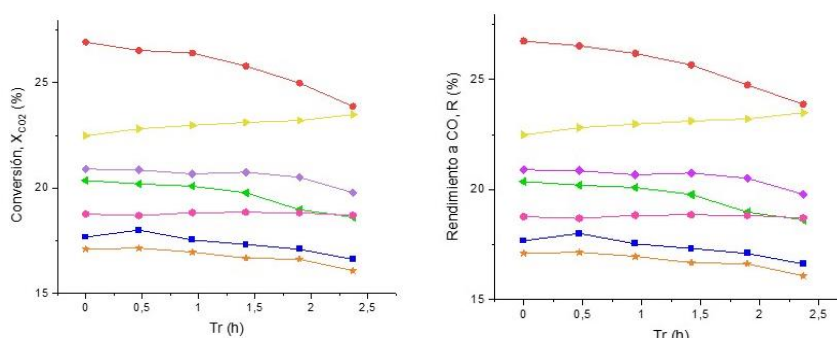


Figura 2. Conversión de CO_2 y rendimiento a CO en función del tiempo de reacción, (●) catalizador $Ni/Ce_{0.9}La_{0.1}$ – SG, (▲) $Ce_{0.8}La_{0.2}$ – CL, (◆) $Ce_{0.95}La_{0.05}$ – CL, (▼) $Ce_{0.9}La_{0.1}$ – CL, (●) $Ce_{0.9}Pr_{0.1}$ – CL, (■) $Ce_{0.9}La_{0.1}$ – SG y (★) $Ce_{0.9}Nd_{0.1}$ – CL; SG = sol – gel, CL = calcinación MOF.

REFERENCIAS

- [1] C. Castillo-Blas *et al.*, *Nano Res.*, vol. 14, no. 2, pp. 493–500, 2021, doi: 10.1007/s12274-020-2813-x.
- [2] C. Alvarez-Galvan *et al.*, “*ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 14, no. 45, pp. 50739–50750, 2022, doi: 10.1021/acsami.2c11248.

ELIMINACIÓN DE COMPUESTOS TÓXICOS ORGANOFOSFORADOS EN AGUA CON MOF-808

B. Quintanilla^{1,2}, C. Carrillo^{1,2}, M.P. Pina², R. Mallada^{1,2}

¹ Dpto. Ingeniería. Química y Tecnologías del Medio Ambiente. Universidad de Zaragoza

² Instituto de Nanociencia y Materiales de Aragón. CSIC-Universidad de Zaragoza

rmallada@unizar.es

Los compuestos organofosforados son utilizados como pesticidas en la agricultura y además forman parte de los agentes de guerra química AGQ, en particular los denominados agentes nerviosos gas sarín (GB) y VX pertenecen a esta familia. Los agentes nerviosos son altamente tóxicos debido a la unión irreversible con la enzima acetilcolinesterasa, este bloqueo hace que aumente de manera descontrolada la actividad de la acetilcolina, lo cual origina espasmos musculares que pueden causar la muerte. Según un informe de la UE de Julio de 2021, sobre la preparación y respuesta a amenazas químicas, biológicas, radiológicas y nucleares (NBRQ), entre estas armas el uso de agentes químicos es posiblemente más probable que el de otros agentes. Al mismo tiempo, el uso repetido de armas químicas durante la guerra civil siria apareció regularmente en las noticias, al igual que varios intentos de envenenamiento de personas rusas de alto nivel en el Reino Unido.

La reacción inmediata a un incidente químico es evacuar a las personas del área contaminada; pero al mismo tiempo, el equipo y el personal para la descontaminación del área, de vehículos y equipo de rescate necesita un tiempo de reacción igualmente corto, particularmente en entornos urbanos. Esto destaca la necesidad de soluciones de descontaminación móviles, fiables y fáciles de usar, por ejemplo, para la limpieza de corrientes de agua de lavado de equipos y vehículos.

Los materiales porosos tipo MOF “Metal Organic Frameworks”, se presentan como una solución para la eliminación de AGQ. La familia de MOFs basados en Zr ha sido estudiada extensamente con este fin. Las diferencias en la estructura del nodo Zr_6 , el tamaño del ligando y la adición de grupos funcionales conducen a diferencias en la actividad catalítica. El MOF-808, de fórmula $[Zr_6O_4(OH)_4(X)_6(BTC)_2]$, donde X es la molécula de modulador usada en su síntesis, consta de un clúster formado por el ligando ácido trimésico (BTC) y posee una menor conectividad de ligandos en sus nodos (6-conexiones en MOF-808 frente a 12-conexiones en UiO-66) lo que le deja 6 sitios disponibles para la coordinación de otros ligandos o moduladores y da lugar a una mayor actividad. Debido a la toxicidad de los AGQ, se utilizan con frecuencia moléculas comparativamente inocuas y fácilmente disponibles denominadas simulantes. El o-o-dimethyl 4-nitrofenil fosfato, DMNP también conocido como el pesticida metil paraoxon, presenta un mecanismo de hidrólisis similar al GB y VX y es el compuesto que habitualmente se utiliza. Los experimentos de actividad catalítica se realizan con concentraciones elevadas de DMNP, de más de 6000mg/L, en una disolución tamponada con 4-etilenmorfolina, habitualmente en un vial con un volumen de 1 a 2mL. Para poder dimensionar un sistema de descontaminación, es importante por una parte realizar un estudio cinético del material catalítico, y por otra inmovilizar el material en una matriz para evitar una etapa de separación del catalizador.

En este trabajo se realiza la síntesis de MOF-808 en medio acuoso y se evalúa la cinética de hidrólisis de DMNP. En segundo lugar, se sintetizan membranas mixtas PVDF+MOF808, donde el material catalítico se encuentra inmovilizado y se realizan ensayos de degradación de DMNP realizando varios ciclos, donde se observa una desactivación del catalizador.

La síntesis de MOF-808 se realizó mediante un tratamiento hidrotérmal, con $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ como fuente de Zr, usando ácido fórmico como modulador. La composición molar de la mezcla de síntesis fue $ZrOCl_2$: BTC: H_2O : CH_2O_2 =3:1:367:175. El catalizador se caracterizó mediante difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido (Figura 1a), resultando unos cristales con un tamaño de en torno a 300nm. Se evaluaron las propiedades texturales en adsorción de N_2 , resultando en un área específica BET de $728 \text{ m}^2/\text{g}$, volumen de poro $0.52 \text{ cm}^3/\text{g}$ y tamaño de poro de 1.8nm.

La hidrólisis del DMNP, se estudió en medio tamponado y medio acuoso en un rango de concentraciones de 500 a 5000mg/L, con diferentes cantidades de catalizador. La evolución de la reacción se siguió utilizando UV-Vis. (Figura 1b). La descomposición sigue una cinética de orden uno.

Las membranas mixtas se prepararon utilizando la técnica de inversión de fase, utilizando un “solvente verde” como es el trietilfosfato y como baño de coagulación se utilizó agua. Una mezcla de MOF-808 (115 mg) y Trietil fosfato ($(C_2H_5)_3PO_4$) (5 g) se sonicar durante 5 minutos y se coloca en un nuevo recipiente. La solución se pesa y se añade el 15% en Fluoruro de polivinilideno (PVDF) en peso. La disolución se agita a $105 \text{ }^\circ\text{C}$ durante toda la noche. Posteriormente, se deja enfriar a temperatura ambiente durante 2 horas. La mezcla se vierte en una placa de vidrio de $15 \times 15 \text{ cm}$ y se pasa el rodillo con una distancia de $300 \text{ }\mu\text{m}$ entre rodillo y placa. La membrana se sumerge tres veces en agua, la primera en agua fría, y las otras dos en agua a $60 \text{ }^\circ\text{C}$ de temperatura. Finalmente, la membrana se seca a temperatura ambiente 24 horas y luego a $60 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 horas en estufa. Las imágenes de SEM muestran una dispersión homogénea del MOF. La porosidad de las membranas es de en torno al 82%.

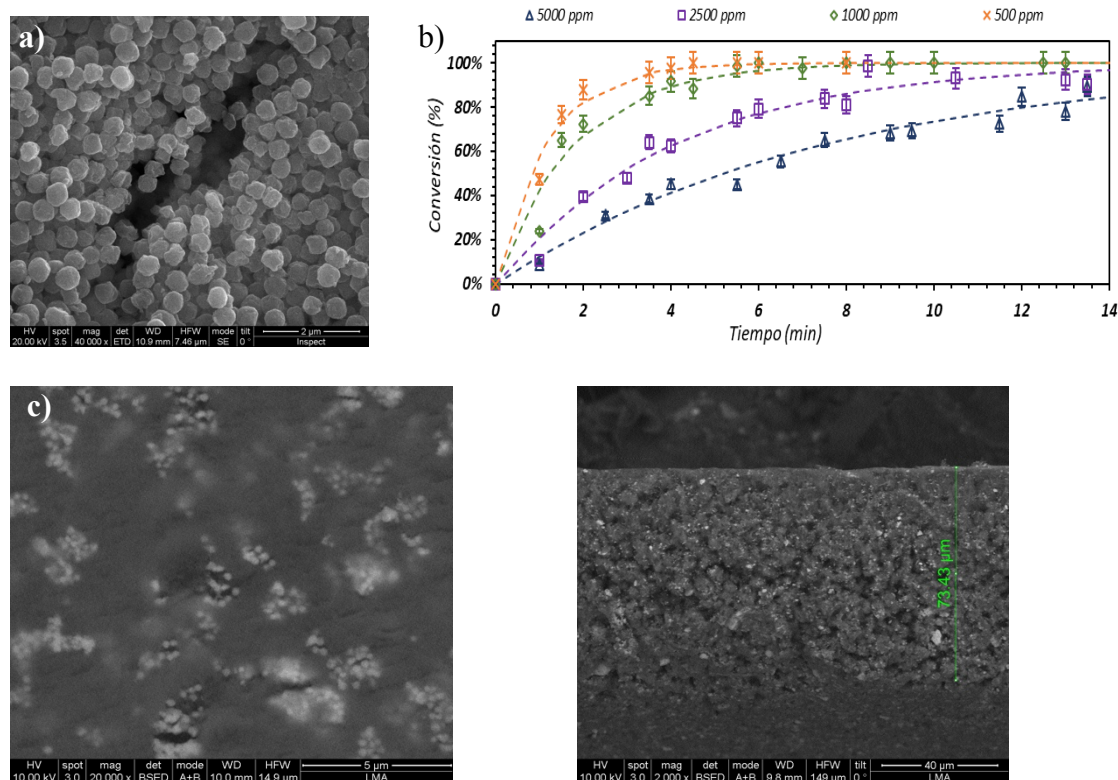


Figura 1. a) Imagen de SEM de cristales de MOF-808. Barra medida $2 \mu\text{m}$ b) Ensayo de actividad catalítica de la descomposición de DMNP a diferentes concentraciones. c) Imágenes SEM tomadas con detector electrones retrorodispersados. Membrana mixta PVDF-MOF-808 vista superior y d) corte transversal.

Agradecimientos

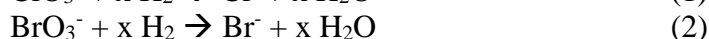
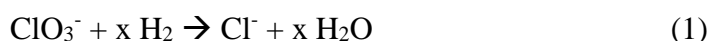
Este trabajo ha sido financiado por el Ministerio de Ciencia e Innovación, proyecto PID2019-108660RB-I00. Cristóbal Carrillo agradece la concesión de la financiación a través de un contrato predoctoral BES-2017-082818

ELIMINACIÓN CATALÍTICA DE CONTAMINANTES CLORADOS EN AGUA

A. Plá-Hernández, F. Rey, A.E. Palomares

Instituto de Tecnología Química, Universidad Politécnica de Valencia - Consejo Superior Investigaciones Científicas, Avenida de los Naranjos s/n, 46022, Valencia, España
apalomar@iqn.upv.es

El agua es un recurso fundamental y es necesario garantizar su calidad, principalmente cuando se destina al consumo humano. En los últimos años, se ha impulsado el desarrollo de investigaciones para garantizar el acceso a aguas de calidad con iniciativas como los Objetivos de Desarrollo Sostenible aprobados dentro de la Agenda 2030 de los Estados Miembros de las Naciones Unidas. Actualmente, la mayoría de los tratamientos de desinfección del agua se basan en el uso de compuestos clorados oxidantes como el dióxido de cloro. Sin embargo, este proceso puede producir subproductos como el clorito, el clorato y el bromato que tienen efectos negativos para la salud. Por estas razones, la Organización Mundial de la Salud estableció límites para estos contaminantes en el agua potable. Existen diferentes técnicas para el control de estos contaminantes como la adsorción, el intercambio iónico y las membranas, sin embargo, estos procesos generan importantes cantidades de residuos que deben ser tratados posteriormente. Una alternativa de gran interés para la eliminación de estos contaminantes es la reducción catalítica con hidrógeno. Mediante el empleo de un catalizador y trabajando a presión y temperatura atmosférica se produce la reducción de ClO_3^- y BrO_3^- a productos inocuos como Cl^- y Br^- , de acuerdo con:



Para que esta reacción ocurra suele ser necesario el uso de metales nobles como catalizadores. En este estudio, se han utilizado distintas cantidades de platino (5, 2.5 y 1% p/p) soportado sobre diferentes soportes ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, TiO_2 y materiales zeolíticos) como catalizadores para la reducción catalítica. La incorporación del platino a los soportes se ha realizado empleando diferentes métodos (impregnación húmeda e intercambio iónico). Tras la adición del Pt-precursor, el material se calcinó y se activó con hidrógeno. Además, para conocer las propiedades físico-químicas de los catalizadores se caracterizaron mediante diferentes técnicas como ICP, DRX, quimisorción de hidrógeno, TPR, adsorción de N_2 y microscopía electrónica (FESEM). Los estudios catalíticos se realizaron en un reactor discontinuo de tanque agitado a temperatura ambiente y presión atmosférica, utilizando hidrógeno como agente reductor y cromatografía iónica para el análisis de los reactivos y productos en reacción. En cada test catalítico se empleó 1 g de catalizador y 0.6 L de agua contaminada con 50 ppm de clorato/bromato.

Inicialmente, se estudió la influencia del soporte en la actividad catalítica utilizando catalizadores soportados sobre óxidos ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, TiO_2) y sobre zeolitas. Los resultados catalíticos más relevantes se muestran en la Figura 1a donde se observa una mayor actividad catalítica en el catalizador soportado sobre TiO_2 . Debido a la fotosensibilidad del TiO_2 , se estudió la actividad de este catalizador en presencia y en ausencia de luz. En presencia de luz se observó una mejora de la actividad catalítica, disminuyendo ésta en oscuridad. Estos resultados se muestran en la Figura 1b e indican la existencia de una reducción fotocatalítica que incrementa la actividad del catalizador, obteniéndose en estas

condiciones y con este soporte la mejor actividad. Por otro lado, el uso de zeolitas como soporte catalítico mostró que la topología, la relación Si/Al y la cantidad de sodio son los principales factores que influyen en la actividad catalítica de los catalizadores soportados sobre zeolitas. Los mejores resultados se obtuvieron con los catalizadores de Pt soportados sobre zeolitas que contienen un mayor número de centros ácidos, con estructuras accesibles y con bajo contenido en sodio. Estas características mejoran y potencian la interacción de los reactivos con los centros activos. De este modo, el mejor resultado se obtuvo con el catalizador soportado sobre FAU con una relación Si/Al de 6.

Para conocer la influencia en la composición de Pt sobre el soporte se realizaron diferentes estudios con catalizadores con distintas cantidades de Pt (5, 2.5 y 1% p/p) soportado sobre γ -Al₂O₃, TiO₂ y materiales zeolíticos (Figura 1c). El catalizador de Pt soportado sobre FAU mostró que la actividad del catalizador con 5 % en peso de Pt es similar a la del catalizador con 2,5 % de Pt, es decir, que la zeolita con menor contenido metálico presenta un mayor TOF. Esto puede deberse a que el tamaño de partícula de Pt puede ser diferente en cada caso, siendo más pequeño cuando el contenido en Pt es menor y aumentando así la dispersión del metal. Siguiendo esta línea, se prepararon varios catalizadores con 1% en peso de Pt en las zeolitas preparados por diversas técnicas (Figura 1d). En este caso se muestra una actividad mayor para el catalizador preparado por intercambio iónico probablemente debido a una diferente disposición del Pt en el catalizador.

Por último, con los mejores catalizadores preparados se realizó un estudio de la eliminación simultánea de bromatos y cloratos en agua, observándose que es posible la eliminación de ambos contaminantes, reduciéndose inicialmente los bromatos y posteriormente los cloratos. Todos estos resultados han demostrado que es posible eliminar cloratos y bromatos del agua mediante reducción catalítica, utilizando catalizadores de Pt soportados sobre diferentes materiales.

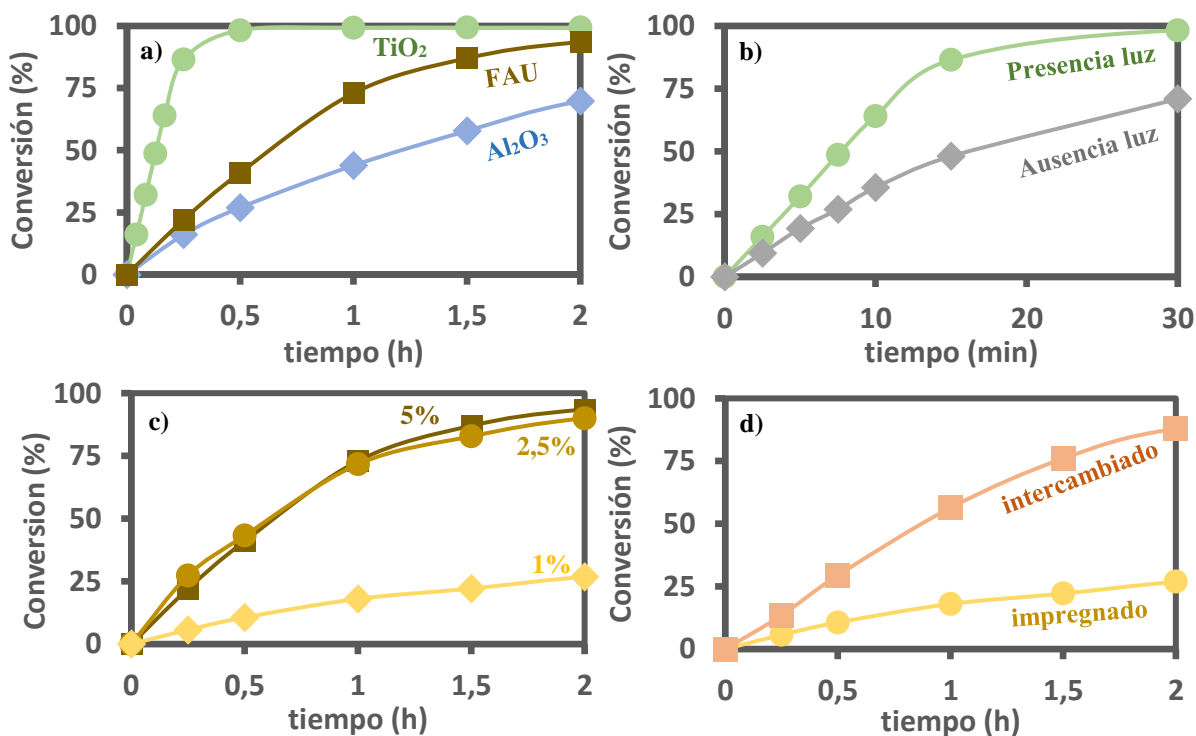


Figura 1. Resultados de la conversión de clorato en función del tiempo en las diferentes reacciones de estudio: a) Influencia del soporte: 5%Pt soportado sobre γ -Al₂O₃, TiO₂ y FAU; b) Influencia de la luz: 5%Pt soportado sobre TiO₂ en presencia y en ausencia de luz; c) Influencia del contenido en Pt: 5%, 2,5% y 1%; d) Influencia del método de incorporación de 1%Pt sobre FAU: impregnación húmeda e intercambio iónico.

CATALIZADORES BASADOS EN NiO: CO₂ A PARTIR DE CO COMO REACCIÓN TEST PARA REACCIÓN DE DESHIDROGENACIÓN OXIDATIVA DE ALCANOS

G. Sánchez¹, A. García¹, A. de Arriba², A. Dejoz,¹ R. Sanchis,² R. Sánchez-Tovar¹, P. Concepción², J.M. López Nieto², B. Solsona¹

¹Departament d'Enginyeria Química, Universitat de València, C/ Dr. Moliner 50, 46100 Burjassot, Valencia, Spain.

²Instituto de Tecnología Química, Universitat Politècnica de València-Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Avenida de los Naranjos s/n, 46022 Valencia, Spain.

ginebra.sanchez@uv.es

Los catalizadores basados en NiO son activos y selectivos para la deshidrogenación oxidativa (ODH) de etano [1], y, en menor medida, en la ODH de propano. Sin embargo, hasta el momento no se conoce exactamente la naturaleza de los centros activos y selectivos de estos catalizadores. En este trabajo se estudia las propiedades catalíticas para la oxidación de CO, como reacción test para conocer las propiedades catalíticas de esos materiales en reacciones de ODH de alcanos. Para ello, se han estudiado las propiedades catalíticas para la oxidación de CO de catalizadores de NiO, puros o con diferentes promotores (Nb, Ti, Zr), sintetizados mediante el empleo de diferentes métodos de síntesis, y diferentes temperaturas de calcinación (350 o 500 °C) (Tabla 1).

Tabla 1. Catalizadores de NiO, puros o dopados, empleados en el presente estudio.^a

Catalizador	Área (m ² /g)	Temperatura de calcinación (°C)	Uso de ácido orgánico en la síntesis
NiO ref	4	500	NO
NiO-1	70.8	350	SÍ
NiO-2	23.3	500	SÍ
NiNb-1	181.5	350	SÍ
NiNb-2	32.9	500	SÍ
NiTi	-	350	SÍ
NiZr	120	500	SÍ

^a en todos los catalizadores promovidos la relación Me/Ni = 0.1 at.

Los catalizadores han mostrado una elevada actividad catalítica en la oxidación total de CO, lo cual está de acuerdo con trabajos anteriores [1,2]. Así, se ha alcanzado la conversión total a temperaturas por debajo de 300°C en todos los casos. Los catalizadores más activos han resultado ser aquellos que se han calcinado a 350°C (Figura 1A). Sin embargo, los catalizadores que presentan una mayor actividad catalítica normalizada por el área superficial (actividad específica) son los catalizadores de NiO sin dopar (Figura 1B).

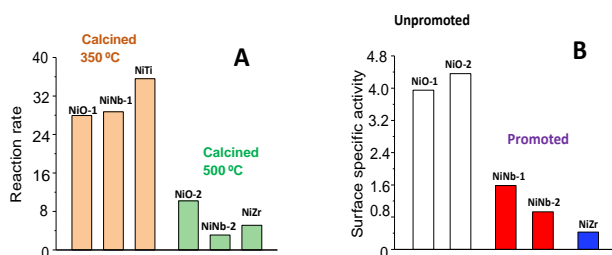


Figura 1. Velocidad de reacción en la oxidación de CO por masa de catalizadores (A) o por área superficial (B). Notas: resultados obtenidos a 175 °C, 0.1 g de catalizador, 20 ml/min, 0.5% de CO en aire sintético. Unidades: g_{CO} Kg_{cat}⁻¹ h⁻¹ (A) or 10⁻⁴ g_{CO} m⁻² h⁻¹ (B).

Por otra parte, se ha llevado a cabo un estudio comparativo de las propiedades catalíticas para la oxidación de CO a CO₂, con las propiedades catalíticas de esos catalizadores para la oxidación de etano y de etileno. En el caso de la oxidación de etileno el único producto observado ha sido el CO₂, y se observa un paralelismo del comportamiento catalítico en ambas reacciones. Sin embargo, a partir de etano se ha observado en todos los casos la formación de etileno y CO₂ (con diferentes selectividades, dependiendo de las características del catalizador. Pero, en este caso sólo se ha observado un paralelismo entre la actividad en la transformación de CO y la oxidación de etano a CO₂.

En la Figura 2 se ha representado la selectividad a etileno en la reacción de ODH de etano relación relativa entre la velocidad para la transformación de CO y la velocidad para transformación de etano. Se puede observar que los catalizadores más selectivos a etileno (durante el ODH de etano) son aquellos que presentan, comparativamente, una menor actividad en la oxidación de CO. Destacar que, los catalizadores sin dopar, presentan la mayor reactividad relativa en la oxidación de CO, en consonancia con los datos mostrados en la Figura 1B, pero se observa también una buena correlación con los resultados de la Fig. 2.

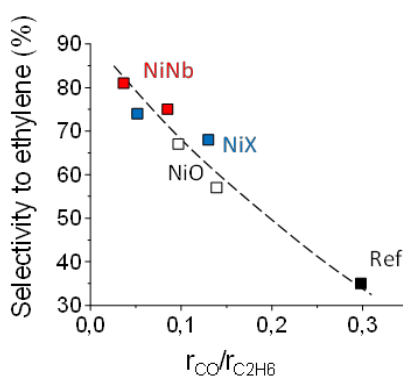


Figura 2. Relación entre la selectividad a etileno en la ODH de etano y la relación entre la velocidad de reacción de oxidación del CO y la de activación de etano. Símbolos: NiO ref (■), NiO (□), NiNb (■), NiX (■). Notas: Velocidades de reacción como $g_x Kg_{cat}^{-1} h^{-1}$.

En este trabajo se ha demostrado que los catalizadores basados en óxidos de níquel son altamente activos en la oxidación de CO y que, en líneas generales, los catalizadores que activan fácilmente el CO, son también muy activos en la combustión de etileno y en la oxidación de etano (especialmente en la formación de CO₂). Sin embargo, los catalizadores más selectivos en la deshidrogenación oxidativa de etano a etileno, son los que presentan una menor reactividad en la transformación de CO y en la combustión de etileno. Así, parece que los centros activos en la oxidación de CO lo son también en formación de CO₂ a partir de etano o etileno. Por tanto, y dado que la única fase cristalina en todos los catalizadores es el NiO, los cambios producidos por la incorporación de promotores y/o por el método de síntesis, modifican sólo la concentración relativa de centros para la combustión de las moléculas estudiadas.

Bibliografía

1. A. de Arriba et al., J. Catal. 408 (2022) 388–400.
2. P. Laveille et al., Catal. Today 203 (2013) 3-9.

Agradecimientos

MINECO/FEDER (Proyectos: PID2021-126235OB-C31, PID2021-126235OB-C33, TED2021-130756B-C32 and TED2021-129555B-I00)

EFFECTO DEL Ru COMO PROMOTOR EN CATALIZADORES Co/TiO₂ PARA LA SÍNTESIS DE FISHER-TROPSCH

F. Platero, J.P. Holgado, A. Caballero, G. Colón

*Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla Centro Mixto CSIC-US. Américo Vespucio 49. 41092, Sevilla.
España*

francisco.platero@icmse.csic.es

La síntesis de Fischer-Tropsch (FT) tiene como objetivo la producción de hidrocarburos superiores mediante la conversión catalítica del gas de síntesis, derivado de materias primas carbonosas. Esta reacción ha sido extensamente estudiada, describiéndose en la literatura como la naturaleza, estructura y tipo de soporte, así como el metal activo y los promotores utilizados, tienen una gran influencia en la actividad y selectividad del catalizador. En el presente trabajo se han preparado una serie de sistemas catalíticos soportados en TiO₂-P90, monometálicos 10Co/P90 y bimetálicos 10Co0.5Ru/P90, con el fin de estudiar el mecanismo de actuación del Ru como promotor en la selectividad y actividad catalítica. Estos catalizadores fueron sintetizados mediante el método de humectación incipiente y su actividad catalítica se determinó mediante el uso de un reactor tubular de lecho fijo a 10 bares de presión y analizando la corriente gaseosa mediante cromatografía de gases. El catalizador se redujo en flujo de H₂ a diferentes temperaturas (260 °C y 400 °C) durante 13h y posteriormente se llevó a condiciones de reacción, 260 °C, 1.0Mpa, H₂/CO = 2. Las propiedades fisicoquímicas más relevantes se determinaron mediante diversas técnicas de caracterización superficiales y estructurales, incluyendo TPR, STEM, XPS, DRIFT o quimisorción de H₂, con el objeto de correlacionar dichas propiedades con la actividad catalítica.

El estudio de la reducibilidad de los sistemas mediante TPR (**Figura 1.a**) mostró un perfil bimodal con dos procesos de reducción bien diferenciados para el sistema monometálico, los cuales pueden asociarse a una reducción de la fase metálica en dos pasos (Co₃O₄ → CoO; CoO → Co⁰). Tras la adición de rutenio la forma del perfil de reducción se mantiene, pero se produce un desplazamiento notable en los procesos de reducción a menor temperatura. Este efecto, probablemente debido a un proceso de spillover de H₂, provoca un aumento significativo del porcentaje de Co metálico tras el tratamiento de reducción, siendo este de un 98% por un 45% para los sistemas bimetálico y monometálico respectivamente, al reducir a baja temperatura (260 °C). Esta mejora en la reducibilidad del sistema fue confirmada mediante XPS.

El estudio estructural llevado a cabo por HAADF-STEM puso asimismo de manifiesto una mayor dispersión de la fase metálica en las muestras con rutenio, lo que podría también afectar a la mayor reducibilidad observada mediante TPR. Esta mayor dispersión en el sistema bimetálico fue confirmada a través de ensayos de quimisorción de H₂. Además, la presencia de partículas metálicas de menor tamaño da lugar preferentemente a la formación de especies Co-CO lineales durante el proceso de reacción, como se observó mediante DRIFT (**Figura 1.b**). Estas especies se relacionan con una mayor actividad catalítica del sistema. Por otro lado, en el catalizador monometálico se observó la formación preferentemente de especies de Co-CO tipo puente.

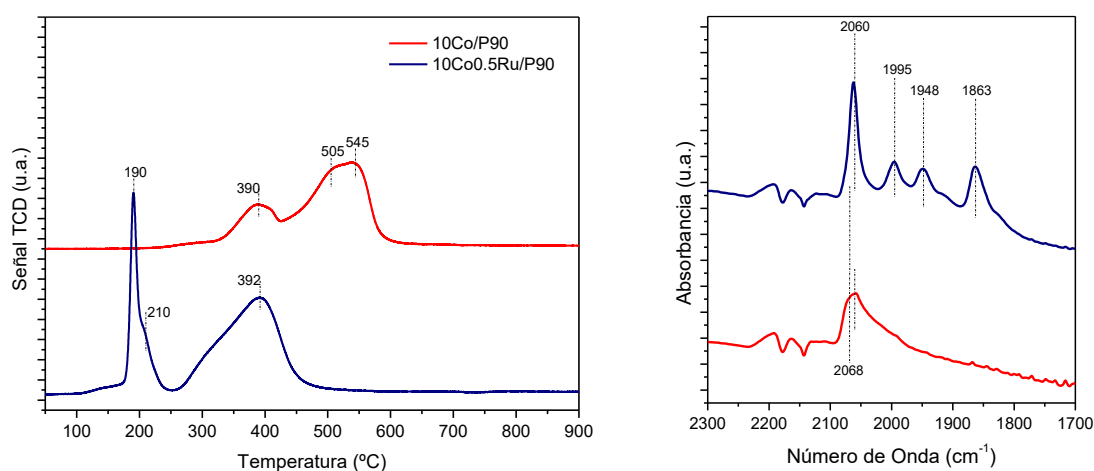


Figura 1. a) Perfil de H₂-TPR y b) espectros DRIFTS de los sistemas 10Co/P90 y 10Co0.5Ru/P90.

Estas modificaciones observadas en las propiedades físico-químicas del catalizador tras la adición de Ru influyen de manera notable en la actividad del sistema (**Tabla 1**). Al reducir a baja temperatura, el aumento en la conversión es notable, pasando de un 9% a un 70% para el sistema 10Co0.5Ru/P90, debido principalmente a la mayor cantidad de fase activa disponible para la reactividad por efecto de la mayor reducibilidad del sistema. Tras reducir a alta temperatura el sistema monometálico es prácticamente inactivo debido a la presencia del efecto SMSI (Strong Metal-Support Interaction) durante el proceso de reducción. Sin embargo, la adición de Ru minimiza el impacto de este efecto, presentando una conversión del 32%. Además, la notable mejora en la actividad de este sistema no influye negativamente en la distribución de productos, manteniéndose la selectividad a los hidrocarburos pesados C₅+

Tabla 1. Actividad y distribución de producto de los sistemas 10Co/P90 y 10Co0.5Ru/P90.

Catalyst	Reduction T ^a (°C)	Conv	Selectivity (%)			
			CH ₄	C ₂ -C ₄	C ₅ +	CO ₂
10Co/P90	260	9	19	23	51	7
	400	1	25	24	47	4
10Co0.5Ru/P90	260	70	28	24	44	4
	400	32	23	24	51	2

REDUCCIÓN DE NITRATO A AMONIACO SOBRE CATALIZADORES DE RUTENIO

A.H. Pizarro, L. Collado, M. Liras, V.A. de la Peña O'Shea

Unidad de Procesos Fotoactivados, Instituto IMDEA Energía, Avenida Ramón de la Sagra 3. 28935 Móstoles, España

alejandro.herrero@imdea.org

Introducción

La actual crisis energética ha renovado el interés por los estudios relativos a la fijación de nitrógeno en amoníaco para su uso como fertilizante o bien como vector energético. A la actual producción centralizada de amoníaco en grandes instalaciones industriales se pretende añadir en un futuro no muy lejano una producción redistribuida basada en nuevos desarrollos tecnológicos que emplean condiciones más suaves de operación [1].

Las publicaciones sobre fijación de nitrógeno a baja presión y temperatura han aumentado considerablemente en los últimos años, siendo necesaria la realización de estudios enfocados a resolver problemas que pueden distorsionar los resultados obtenidos, debido a las bajas producciones obtenidas a escala de laboratorio.

Además de la tecnología de fijación termocatalítica de nitrógeno a partir de H_2 y N_2 [2] se ha estudiado la conversión de nitrato a amoníaco mediante procesos electrocatalíticos [3] y fotocatalíticos [4] en fase acuosa. Por el contrario, no se han encontrado estudios de reducción de nitrato sobre soportes catalíticos a alta temperatura (más de $100^\circ C$) y presión ambiental en ambos procesos.

En el presente trabajo se exponen los resultados obtenidos en la reducción catalítica de nitrato a amoníaco a temperaturas moderadas ($240^\circ C$) sobre un catalizador de Ru/CeO₂ bajo un flujo de gas continuo que contiene una mezcla de $H_2:Ar$.

Materiales y métodos

En los ensayos catalíticos se emplearon CeO₂ comercial (Chem-lab NV, 99%+) y Ru soportado sobre CeO₂ como catalizadores. Este último fue preparado mediante impregnación húmeda de RuCl₃ (SIGMA, 99,98%) sobre CeO₂ (2% Ru en peso, nombrado Ru/CeO₂). Posteriormente fue secado a $80^\circ C$, calcinado a $200^\circ C$ durante dos horas (rampa de $5^\circ C/min$) y reducido bajo atmósfera de hidrógeno a $200^\circ C$ otras dos horas (rampa de $5^\circ C/min$). Posteriormente, los catalizadores fueron lavados con agua ultrapura.

Previamente al ensayo catalítico, los catalizadores (0,06 g) se suspendieron en una disolución de KNO₃ (10 mg, SIGMA). Las suspensiones acuosas se esparcieron sobre filtros de microfibra de vidrio que posteriormente fueron secados a $80^\circ C$. A continuación, los filtros fueron depositados en el interior del reactor.

Los ensayos de reducción catalítica se llevaron a cabo en un reactor de acero con un volumen de 22 mL. Durante los mismos se introdujo una mezcla de gas en continuo en una proporción 3:1 (v:v) de $H_2:Ar$ a $240^\circ C$ y presión ambiental. El amoníaco producido en el reactor fue capturado en trampas de ácido (H_2SO_4) y posteriormente analizado como amonio (NH_4^+) empleando el reactivo de Nessler con un espectrofotómetro UV/VIS Perkin Elmer, Lambda 1050) a 420 nm. Los resultados fueron contrastados mediante cromatografía iónica con un equipo Metrohm 930 Compact IC Flex. La duración de los ensayos catalíticos fue de 7 horas en todos los casos.

La composición elemental de los catalizadores se analizó mediante un equipo Thermo Fisher Flash-2000. El contenido de rutenio en el catalizador fue analizado mediante ICP-OES con un equipo Perkin Elmer Optima 7300 DV extrayendo los metales mediante digestión ácida con HF y HNO₃.

Resultados

La composición elemental de los catalizadores mostró la ausencia de nitrógeno previa a la incorporación de KNO₃. La proporción de metal en el catalizador de Ru/CeO₂ tras la síntesis fue de un 2,1%.

A continuación, se estudió la reducción de nitrato con los catalizadores de CeO₂ y Ru/CeO₂ secados con 10 mg de KNO₃. Los ensayos realizados mostraron actividad con ambos catalizadores, observándose amoníaco en la mezcla de H₂:Ar a 240°C y presión ambiental. Con el catalizador de CeO₂ se obtuvo una producción de 0,5 mg/L en la trampa de ácido, mientras que la incorporación de Ru incrementó considerablemente la conversión a amoníaco, alcanzando una producción de 4 mg/L. Estas producciones representan el 5% y el 44% respecto del nitrógeno inicial presente en el sistema como nitrato.

Estos resultados se contrastaron mediante ensayos en ausencia de nitrato, ensayos con nitrato en ausencia de hidrógeno y análisis elemental para comprobar que el amoníaco producido procedía de la reducción catalítica de nitrato y no de compuestos nitrogenados contenidos en el catalizador tras la síntesis.

Referencias

- [1] D.R. Mac Farlane, P.V. Cherepanov, J. Choi, B.H.R. Suryanto, R.Y. Hodgetts, J.M. Bakker, F.M. Ferrero Vallana, A. N. Simonov. *A Roadmap to the Ammonia Economy*. *Joule* 4 (6) (2020).
- [2] J. Humphreys, R. Lan, S. Tao. *Development and Recent Progress on Ammonia Synthesis Catalysts for Haber–Bosch Process*. *Advanced Energy and Sustainable Research* 2 (2021).
- [3] H. Liu, X. Lang, C. Zhu, J. Timoshenko, M. Rüscher, L. Bai, N. Guijarro, H. Yin, Y. Peng, J. Li, Z. Liu, W. Wang, B.R. Cuenya, J. Luo. *Efficient Electrochemical Nitrate Reduction to Ammonia with Copper-Supported Rhodium Cluster and Single-Atom Catalysts*. *Angewandte Chemie International Edition* 61 (23) (2022).
- [4] J. Li, R. Chen, J. Wang, Y. Zhou, G. Yang, F. Dong. *Subnanometric alkaline-earth oxide clusters for sustainable nitrate to ammonia photosynthesis*. *Nature Communications* 13 (2022).

Agradecimientos – Los autores de este trabajo agradecen la financiación obtenida del MCIN/AEI, a través de los proyectos CEX2019-000931-M, PLEC2021-007906, PID2020-119125RJ-IOO, PID2019-106315RB-IOO y a ERC en el proyecto PoC ref. 101069268.

A FIRST-PRINCIPLES UNDERSTANDING OF THE CO-ASSISTED NO REDUCTION OVER ULTRA-LOW METAL CONTENT (Pt, Ag, Co or Cu) SUPPORTED ON CERIA-ZIRCONIA

J.C Martínez-Munuera¹, L. Castoldi², L. Lietti², A. García-García¹

¹*Grupo MCMA, Departamento de Química Inorgánica e Instituto de Materiales, Universidad de Alicante, Carretera San Vicente del Raspeig s/n, 03690 San Vicente del Raspeig, España.*

²*Gruppo di Catalisi e Processi Catalitici, Dipartimento di Energia, Politecnico di Milano, Via La Masa 34, 20156 Milano, Italia.*
a.garcia@ua.es

Modern three-way catalysts (TWCs) for aftertreatment systems are remarkably effective for removing nitrogen oxides (NO_x), carbon monoxide (CO) and hydrocarbons (HC) from the gasoline vehicles. However, the most efficient last-generation gasoline combustion engines, that can significantly increase fuel efficiency, and hence, producing lower exhaust temperatures resulting from these power gains, are being revealed as a significant challenge towards current emissions control catalysts. On the other hand, commercial TWCs have been traditionally developed with formulations composed of platinum group metals (PGMs) supported on durable inorganic oxides. PGMs, as well known, are very active components towards the pollutants removal but featured by a very high and fluctuating cost. In this context, the need of developing more inexpensive and efficient catalysts which can operate at the required lower temperatures is essential. In this work, several ceria-zirconia based catalysts with ultra-low metal contents have been prepared, characterised and tested for the model reaction (CO-assisted NO reduction), in the presence and the absence of O₂, in order to understand in a comprehensive way all the possible routes that are taking place during this reaction by quantifying all the reaction products, thus evaluating the corresponding N- and O-mass balances. All the pathways to form the N-reduction products are explored and tried to be explained on the basis of the catalysts' formulations. These whole findings may provide a basis for designing more active and selective catalysts.

Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂ support was synthesised by means of the conventional coprecipitation method in alkaline media. The catalysts were prepared by IWI of the support with the corresponding metal precursors' solutions, loading different percentages in weight with the aim to reach the same molar composition in metals (for Cu 0.20 wt.%, for Co 0.19 wt.%, for Ag 0.34 wt.%, and for Pt 0.61 wt.%, respectively). The solids obtained were calcined for 1 h at 500°C. The catalysts synthesised were characterized in terms of textural and structural properties (N₂ adsorption at -196°C, XRD, XPS, H₂-TPR, CO-TPR, Raman spectroscopy). The oxygen storage capacity (OSC) was also evaluated at 150°C for all the samples by a TG-MS equipment. Catalytic activity was performed in a wide temperature range (TPR from 40°C up to 500°C) by using 86 mg of the sample mixed with 86 mg of quartz. For all the catalytic tests, the gas flow was fixed at 170 ml/min (GHSV of 90000 h⁻¹). All the catalysts were pre-treated using 5% O₂/He for 20 min at 500°C. Catalytic activity was analysed under: 1000 ppm NO/1000 ppm CO/He and 200 ppm NO/400 ppm O₂/1000 ppm CO/He.

The CO-assisted NO reduction reaction for the ceria/zirconia-based catalysts is presented in Figure 1, (in the absence of O₂), showing both the CO and NO conversions as a function of temperature for all the catalysts investigated. The curves exhibit complex profiles, (especially for the case of Cu-catalyst). This suggests the possible co-existence of several reaction routes and their intrinsic complexity. It is interesting to note that the order in CO conversion at low temperatures is consistent with the trend observed for the OSC measurements of these catalysts, where the value for Cu_{0.2}CZ (688 μmol O/g_{cat}) is much

higher than those related to the rest of the catalysts, (whose values range between 111 and 249 $\mu\text{mol O/g}_{\text{cat}}$). Interestingly, there is a low-temperature window (from 160 to 220 $^{\circ}\text{C}$) where the Cu-catalyst is the most active one for the NO conversion as well (even outperforming that of Pt). Nevertheless, from 240 $^{\circ}\text{C}$ on, Pt0.6CZ exhibits a steep rise in both NO and CO conversions, becoming the only catalyst that exhibits 100% of conversion. The whole reaction products evolved during these TPRs were deeply analysed in order to shed some light on the understanding of the catalysts' behaviour (and the origin of the possible sequential reaction steps). Figure 2 depicts these corresponding profiles for two representative catalysts (Pt0.6CZ and Cu0.2CZ). By a detailed inspection of the corresponding mass balances versus temperature (not shown), the CO₂ emission profiles and the N-products emission profiles, estimated from the contribution of N₂, (main N-product), N₂O and NH₃, (suggested to be a secondary product due to the reaction of H₂, whose presence can be accounted for the well-known WGS reaction, and NO) are almost completely overlapped. This indicates a “coupled” process of CO oxidation/NO reduction, where CO₂ and N₂ (86% of selectivity) are the main reaction products. Conversely, the whole routes taking place during the CO-assisted NO reduction are much more complicated for Cu0.2CZ. At low temperatures, some events related to the reduction of generated surface nitrites by CO seem to occur (see corresponding CO and NO levels at low temperatures in Figure 2b). After this, the catalytic performance might proceed in sequential steps where CO molecules attack to the catalyst's surface, producing CO₂ and oxygen vacancies (this is consistent with CO-TPR profiles for this catalyst). After this, NO molecules interact with the oxygen vacancies (by electronic transfer processes), thus generating N₂O as first product, and, subsequently, N₂. This sequential product generation is congruent with the proposed mechanism and far from that of Pt (whose onset temperatures for N₂O and N₂ are coincident). O-emission balance, but interestingly N-balance are fulfilled (N₂ selectivity 68%). However, the NO reduction is not coupled with the CO conversion, since CO oxidation proceeds first and, subsequently, the NO reduction, which seems to be conditioned by the oxygen vacancy population (“freshly created”), which is highly promoted by copper supported on CZ.

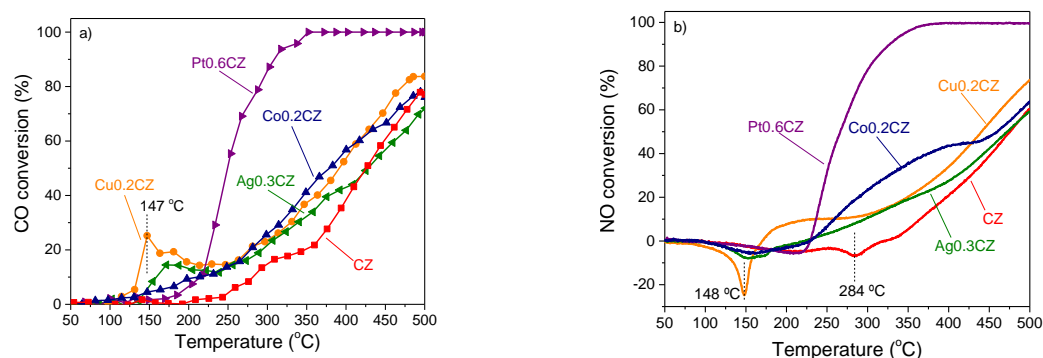


Figure 1. Catalytic performance under CO+NO: a) CO conversion and b) NO conversion

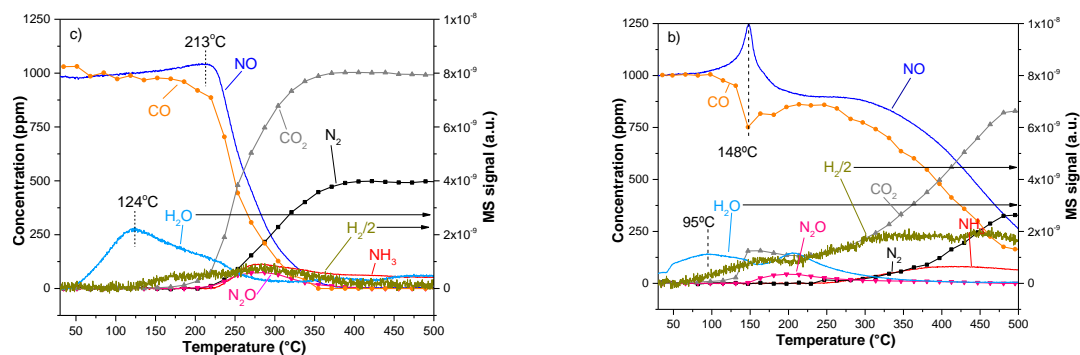


Figure 2. Evolution of reactants and products: a) Pt0.6CZ and b) Cu0.2CZ

SUPPORT MORPHOLOGY EFFECT ON LOW LOADING Ru/Zr-CeO₂ CATALYSTS TOWARDS CO₂ METHANATION

S. Khannyra, A. Molina, R. Nuez, D. Goma, M.P. Yeste, G. Blanco, M.A. Cauqui, J.J. Calvino*

Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica y Química Inorgánica, Facultad de Ciencias, Universidad de Cádiz, Puerto Real (Cádiz), Spain

**souad.khannyra@uca.es*

CO₂ emissions are increasing as a consequence of the large-scale consumption of fossil fuels. One of the strategies to mitigate this undesirable emission and turn it into valuable fuel products, is the hydrogenation of CO₂. Ceria-supported metal catalysts have proven to be a good choice for CO₂ methanation. In particular, Ru has been considered as a suitable metal in terms of both activity and CH₄ selectivity.

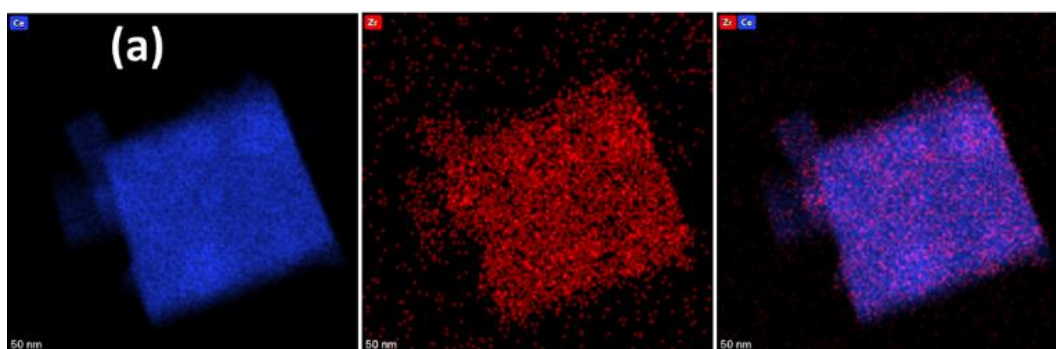
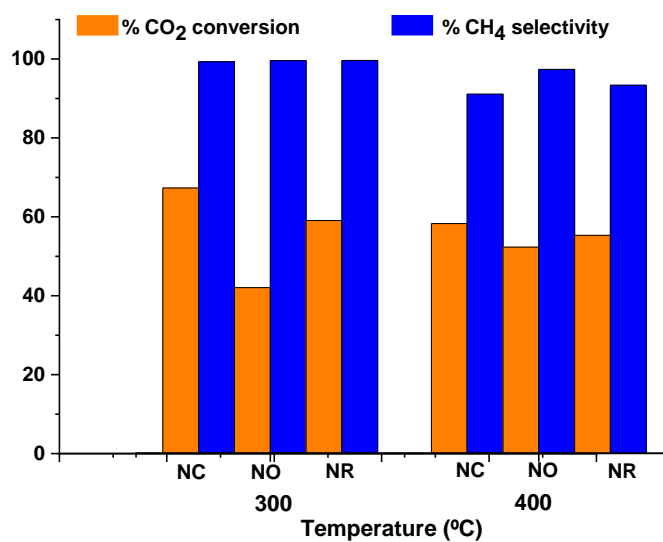
In this system, the catalyst activity might be further modulated by the chemical composition and the crystallographic nature of the surface. With this in mind, and considering the well-reported improvements in catalytic performance of ceria after mixing with zirconia, in this study, Ru/Zr-CeO₂ catalysts based on support crystallites with controlled morphology (octahedrons (NO), cubes (NC) and rods (NR)) have been prepared and tested in CO₂ methanation. To minimize the use of the second element, the design of these catalysts considered the incorporation of zirconia, in the form of a mixed ceria-zirconia oxide, just on the top-most surface layers of the support crystallites. With this approach, surface chemistry is modified while preserving surface crystallography. Likewise, Ru content was limited to a very low loading, 0.1 wt% as confirmed by ICP, so as to favor an ultrahighly dispersed state. The developed catalysts were characterized by XRD, N₂ physisorption, H₂-TPR, SEM and TEM/STEM. In all cases, XRD showed only the diffraction peaks characteristic of a fluorite structure. As expected, no signal corresponding to a phase containing the noble metal was detected.

As shown in Table 1, the specific surface area increases in the order Ru/Zr-CeO₂ NC, Ru/Zr-CeO₂ NO and Ru/Zr-CeO₂/Ru NR, which correlates with crystallite size. On the other hand, as illustrated in Figure 1 for the case of Ru/Zr-CeO₂ NC, analysis of STEM-XEDS data indicates that Zr distributes homogeneously over the surface of the support crystallites, in the form of a subnanometric-thick ceria-zirconia mixed oxide layer. No Ru in the form of nanoparticle was detected in the TEM/STEM studies, which confirmed an ultradispersed state of the metal in the different catalysts.

Regarding activity, measurable values were only observed at temperatures above 200°C. As shown in Figure 2, Ru/Zr-CeO₂ NC showed the best performance at both 300°C and 400°C. In all cases, selectivity towards CH₄ was close to 100%, particularly at 300°C. Notice that the best performing catalyst is the one depicting the lowest surface area. Taking into account that the dispersion of the metal phase is close in the different catalysts and, according to quantitative H₂-TRP data, the concentration of oxygen vacancies on the surface of the different morphologies could be similar, these results suggest an intrinsic influence of the nature of surface crystallography on catalytic activity, the {100} type surfaces providing a larger intrinsic activity. In any case, further analysis of catalytic performance and its relationship to structural and compositional parameters in this system, in the framework of reaction mechanisms proposed for this process are currently underway.

Table 1. Crystallite size and Surface area of the studied catalysts

Catalyst	Surface area (m ² /g)	Crystallite size (nm)
Zr-CeO ₂ /Ru NO	54	13
Zr-CeO ₂ /Ru NC	15	62
Zr-CeO ₂ /Ru NR	82	13


Figure 1. STEM-XEDS maps the distribution of Zr (red) and Ce (blue) in Zr-CeO₂/Ru NC

Figure 2. Catalytic activity of Zr-CeO₂/Ru NC, NO and NR at 300°C and 400°C

Acknowledgments

This work has received support from Project PID2020-113006-RB-I00 funded by MCIN/AEI/10.13039/501100011033. TEM/STEM studies were performed at the DME-UCA node of Spanish Unique Infrastructure for Electron Microscopy of Materials (ELECMI).

DETECCIÓN DE LA PRESENCIA DE PRODUCTOS ACELERANTES DE LA COMBUSTIÓN EN ESCENARIOS DE INCENDIOS MEDIANTE EL USO DE ZEOLITAS Y MOFS

K. Martí^{1, 2}, J. Martínez-Triguero¹, V. Pons², O. Herrera²

¹*Instituto de Tecnología Química, Universitat Politècnica de València-Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Avenida de los naranjos s/n, 46022 València.*

²*Oficina Técnica de Ingeniería Forense, C/Xile 13, 46021 València.*

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.

Para poder estudiar la hipótesis que teníamos en mente y comprobar así la efectividad de dicho adsorbente, el primer paso fue idear un sistema basado en la adición de gasolina patrón sobre sustrato de sílice en recipiente de vidrio, seguido de calentamiento a 60°C, adsorción de la atmósfera del recipiente en lecho de adsorbente seguido de desorción con diclorometano y medida por GC/MS de iones específicos. 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 CP814 (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 CP814 (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.

De ese modo, se ha comprobado que, 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 CP814C 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.

Asimismo, se ha evaluado el comportamiento en adsorción de materiales MOF (HKUST-1). Se ha realizado el mismo procedimiento anterior para comparar con las zeolitas, obteniendo unos resultados muy positivos y una alta capacidad de adsorción de tolueno. Para corroborar estos resultados empíricos se han realizado adsorciones de tolueno el lecho fijo para hallar las curvas de ruptura a temperatura ambiente y 4.5mbar de presión parcial de tolueno. Los resultados obtenidos en la Figura 1 muestran una mayor capacidad de adsorción de tolueno para el MOF HKUST-1 comparado con el carbón activado y la zeolita MCM-41. Para explicar este comportamiento se han realizado isotermas de adsorción a distintas presiones.

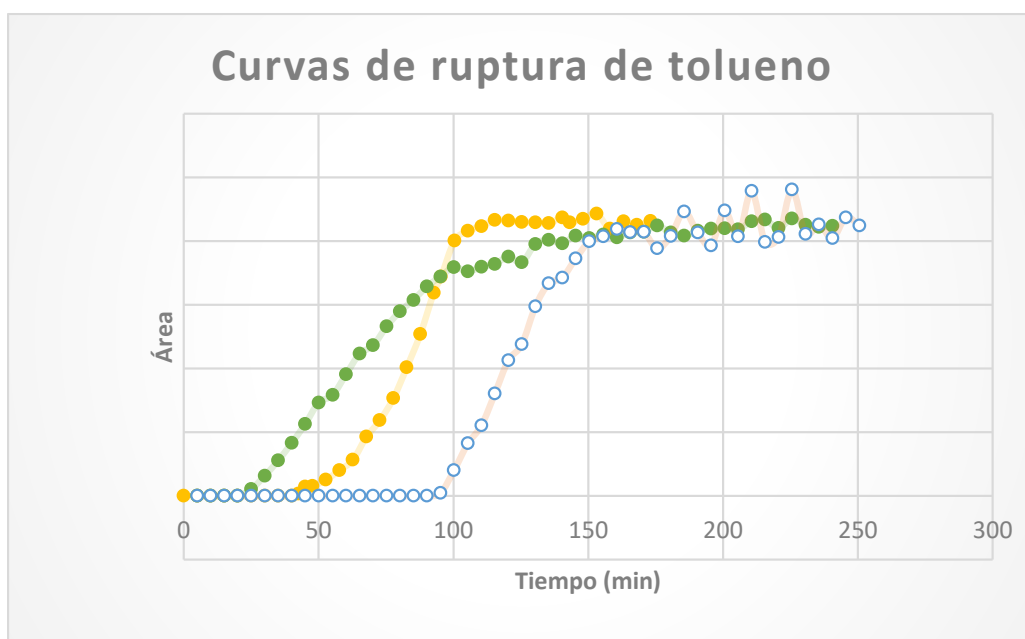


Figura 1. Curvas de ruptura de tolueno adsorbido en carbón activo (ORBO-círculo amarillo), MOF H-KUST-1(círculo vacío) y zeolita MCM-41 pura sílice (MT768-círculo verde). Capacidad de adsorción 340, 434 y 255 mgTolueno/g respectivamente. ($P_{\text{tol}}=4.5\text{mbar}$ en nitrógeno a 10 ml/min, 35°C, 50 mg adsorbente).

Agradecimientos

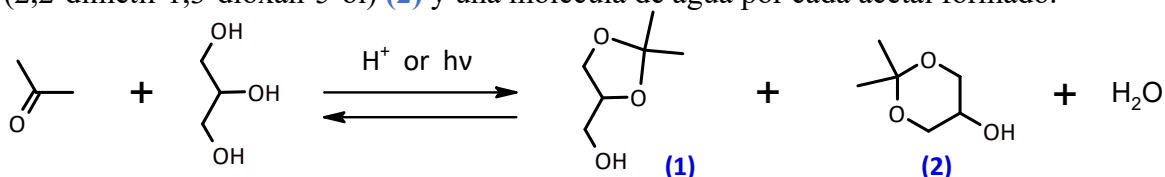
La tesis está siendo desarrollada con la ayuda de la empresa Oficina Técnica de Ingeniería Forense y el Instituto de Tecnología Química UPV-CSIC.

REACCIONES DE ACETALIZACIÓN DE GLICEROL CON ACETONA SOBRE SISTEMAS WO₃-TiO₂

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

*Departamento de Química Orgánica, Instituto Químico para la Energía y el Medioambiente (IQUEMA),
Universidad de Córdoba, E-14071 Córdoba, España
q82arpea@uco.es*

En la actualidad, los recursos fósiles son la principal fuente de materia prima para la producción de combustibles y productos químicos de alto valor añadido. Sin embargo, factores como la creciente demanda de energía, el agotamiento de las reservas de petróleo y el aumento de las emisiones de gases de efecto invernadero han impulsado la búsqueda activa de alternativas sostenibles. La producción del biodiésel mediante transesterificación de grasas animales o aceites vegetales con metanol y un catalizador alcalino, genera glicerol como subproducto en un 10% en peso. Este glicerol puede ser utilizado como molécula plataforma para obtener productos químicos de alto valor añadido, como el solketal, que se puede emplear, p.ej., como bioaditivo oxigenado en combustibles o como biodisolvente. La reacción de acetalización de la acetona con glicerol conduce como producto mayoritario a solketal ((2,2-dimetil-1,3-dioxolan-4-il)metanol) **(1)** aunque también se obtiene DMDO (2,2-dimetil-1,3-dioxan-5-ol) **(2)** y una molécula de agua por cada acetal formado.



Se han descrito tres rutas sintéticas para producir solketal: la primera utiliza catalizadores ácidos minerales (catálisis homogénea), la segunda emplea catalizadores heterogéneos en presencia de un disolvente, y la tercera usa catalizadores heterogéneos en ausencia de disolvente. En cualquier caso, la reacción de acetalización está controlada por su equilibrio termodinámico, lo que conduce, principalmente, a solketal como producto final.

Aunque la acetalización fotocatalizada de compuestos carbonílicos con alcoholes ha sido descrita con frecuencia en la bibliografía, en un trabajo anterior nuestro grupo reportó por primera vez la acetalización fotocatalítica de glicerol con acetona (cuarta ruta sintética) para producir acetales cíclicos (solketal y DMDO) [1]. En dicho trabajo, utilizando TiO₂ Evonik P25 como fotocatalizador y bajo luz solar simulada, se estudió, mediante diseño factorial de experimentos, el efecto de la relación molar glicerol/acetona y de la concentración de catalizador en la conversión del glicerol y la selectividad al solketal.

Aunque nuestros resultados preliminares sobre la acetalización fotocatalítica del glicerol con acetona para producir solketal utilizando TiO₂ puro fueron prometedores, hay mucho margen para mejorar el rendimiento del proceso. Una posible estrategia para lograr una producción más sostenible de los productos químicos es la optimización de variables clave, como la utilización de otros fotocatalizadores con capacidad de absorción en el rango visible del espectro solar y la intensificación del proceso. Por lo tanto, este trabajo se centra en la síntesis y caracterización de fotocatalizadores heterogéneos basados en TiO₂ (usado como referencia) y WO₃, cuyos centros ácidos pueden mejorar la acetalización. También se sintetizarán y caracterizarán sólidos mixtos de TiO₂-WO₃, que combinan tanto propiedades fotocatalíticas (bajo radiación UV y Visible) como ácidas, necesarias para potenciar el proceso.

Para probar la eficacia de estos fotocatalizadores, se ha ensayado la reacción de fotoacetalización del glicerol y acetona para producir solketal, en fase líquida. Se espera que la combinación de fotocatalizadores de alta eficiencia y la intensificación del proceso resulten en un aumento significativo del rendimiento de la acetalización fotocatalítica, lo que nos permitirá avanzar en la producción sostenible de productos químicos de alto valor añadido.

En este estudio, se ha desarrollado la síntesis del semiconductor WO_3 mediante un proceso solvotermal, utilizando WCl_6 como precursor del wolframio, disuelto en etanol. Se obtuvieron dos tipos de WO_3 , uno calentado desde 50 hasta 180 °C con una rampa de temperatura de 10 °C/min (WO_3_{Ox}) y otro tratado directamente a 180 °C que, según bibliografía, promueve la formación de un WO_3 parcialmente reducido (WO_3_{Rd}). Además, se probaron mezclas físicas de diferentes proporciones entre WO_3 y TiO_2 Evonik P25 para combinar las propiedades ácidas (WO_3) y fotocatalíticas (WO_3 y TiO_2). Los catalizadores sintetizados fueron caracterizados mediante diversas técnicas para obtener información detallada sobre su composición y propiedades, con el fin de comprender mejor su función y actividad fotocatalítica.

Posteriormente, se evaluaron todos los catalizadores sintetizados y las mezclas obtenidas en la síntesis del solketal a partir de glicerol y acetona. La reacción se llevó a cabo en una proporción molar 1:11 (glicerol:acetona) en ausencia de luz, empleando un simulador solar y bajo radiación ultravioleta. Además, se establecieron diferentes tiempos de reacción para esclarecer la cinética catalítica de la reacción y determinar el tiempo de reacción más eficiente. Los resultados permiten evaluar la efectividad de los catalizadores en la producción de solketal, así como el efecto de la combinación de las propiedades ácidas y

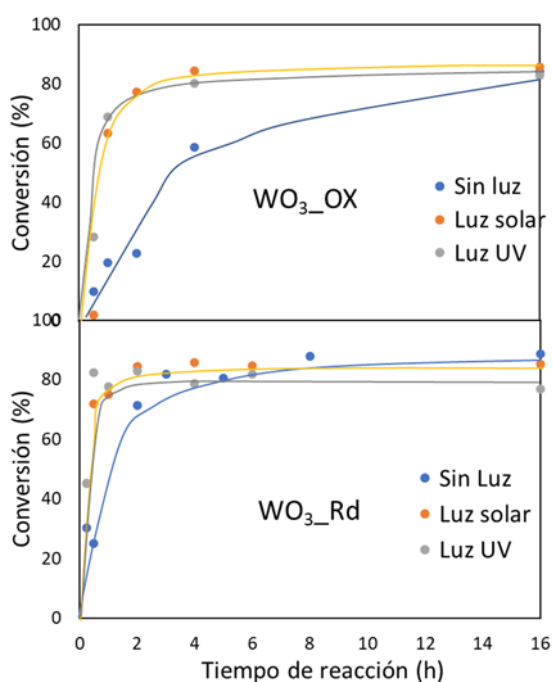


Figura 1. Perfil de la reacción de acetalización de acetona con glicerol, empleando WO_3_{Ox} y WO_3_{Rd} en la oscuridad y con luz UV y solar.

fotocatalíticas de las mezclas para su aplicación en reacciones sostenibles.

La **Figura 1** muestra la conversión obtenida en la reacción de acetalización de acetona para producir solketal utilizando los catalizadores WO_3_{Ox} y WO_3_{Rd} , a diferentes tiempos y en diferentes condiciones de iluminación. Se observa que, sin luz, el catalizador parcialmente reducido (WO_3_{Rd}) alcanza la máxima conversión (equilibrio, en torno al 85%) en un menor tiempo (8h) en comparación con el catalizador WO_3_{Ox} (16h). Esto se debe probablemente a que el catalizador WO_3_{Rd} tiene una mayor cantidad de centros ácidos.

Para ambos catalizadores, el empleo de luz conduce a un aumento de la actividad. Así, el catalizador WO_3_{Rd} alcanza el valor de equilibrio, en presencia de luz, a la media hora mientras que el WO_3_{Ox} requiere de, aproximadamente, 4 horas.

Agradecimientos

Ministerio de Ciencia e Innovación MCIN/AEI/10.13039/501100011033 (TED2021- 132224B-I00 y PID2019-104953RB-I00) y Unión Europea "NextGenerationEU/PRTR".

[1] J. Hidalgo-Carrillo, R. C. Estévez-Toledano, F. J. López-Tenllado, F. M. Bautista, F. J. Urbano, A. Marinas, J. Taiwan Inst. Chem. Eng., 2021, 125, 297–303.

INMOVILIZACIÓN DE BIOCATALIZADORES EN MONOLITOS PARA LA ELIMINACIÓN DE COMPUESTOS ORGÁNICOS EN AGUA

A. Ontoria-Jiménez¹, L. Unanue¹, I. Pellejero², A. Beloqui^{1,3}, O. Sanz¹

¹ POLYMAT y Departamento de Química, Facultad de Química, Universidad del País Vasco, UPV/EHU, Paseo Manuel Lardizabal 3, Donostia-San Sebastián, 20018, España

² Institute for Advanced Materials and Mathematics (InaMat2); Universidad Pública de Navarra (UPNA); Edificio Jerónimo de Ayanz, Campus de Arrosadía, 31006 Pamplona-Iruña, España

³ IKERBASQUE, Basque Foundation for Science, Plaza Euskadi 5, Bilbao, 48009, España
oihane.sanz@ehu.eus

Las enzimas son biocatalizadores delicados que deben estabilizarse para sobrevivir a una variedad de condiciones desafiantes que se usan típicamente en los procesos industriales. Se han empleado con éxito múltiples métodos y materiales de inmovilización para generar biocatalizadores estabilizados. Un gran avance en la última década ha sido el desarrollo de la encapsulación de enzimas en materiales mesoporosos ordenados como SBA-15, ya que presentan propiedades texturales adecuadas, y estabilidad térmica, mecánica y química.

En los sistemas tradicionales de biocatalizadores, los reactores de tanque agitado son el método más común y con razón, ya que este es el tipo de reactor más ampliamente disponible. Sin embargo, en este tipo de métodos la productividad volumétrica es relativamente baja y la colisión de la enzima con los agitadores puede causar degradación y desgaste de la enzima. Además, el uso de enzimas libres en reacciones discontinuas limita su reciclado y dificulta la recuperación del biocatalizador. Los problemas relacionados con el uso de enzimas libres pueden reducirse significativamente si el biocatalizador se deposita sobre sustratos estructurados. Entre ellos, los monolitos tienen una aplicación prometedora para la reacción en fase líquida debido a su elevada superficie geométrica y alta fracción hueca, lo que proporciona la accesibilidad de los reactivos al biocatalizador con baja pérdida de carga.

El objetivo principal de este trabajo es el desarrollo y comparación de dos sistemas de inmovilización de biocatalizadores, en monolitos metálicos y poliméricos para la eliminación de contaminantes orgánicos de agua. Además de la selección del biocatalizador y el sustrato estructurado, se ha estudiado el efecto de la encapsulación de las enzimas mediante polímeros como enlazadores para evitar la lixiviación del biocatalizador previa su deposición sobre los monolitos.

Inicialmente, se inmovilizaron las enzimas (Glucosa oxidasa + HRP) en monolitos de Fecralloy (fracción hueca 0,83) recubiertos con aproximadamente 50 mg de SBA-15 mediante la técnica de recubrimiento por inmersión y monolitos de PDMS (fracción hueca 0,15) sin tratar obtenidos por impresión 3D. Además, las enzimas se han encapsulado en nanogeles poliméricos denominados INR (integrated nanoreactors). Para la inmovilización de los biocatalizadores los monolitos fueron incubados con una disolución de las enzimas (0,25 mg/mL) en tampón fosfato (10 mM pH 6) durante una noche. Tras esto se lavaron los monolitos hasta que los sobrenadantes no presentasen actividad. Una vez lavados los monolitos se realizaron las pruebas de actividad. Para realizar las medidas de actividad en la eliminación de tintes, los monolitos se incubaron con una disolución del tinte (100 μ M) y glucosa (100 mM) en tampón acetato (100 mM pH 6). Se tomaron muestras de la mezcla de reacción cada 30 minutos durante un periodo de 2 horas.

Los resultados de actividad en la eliminación de azul de metileno (**Figura 1**) se observa que los monolitos de Fecralloy muestran una mayor actividad y que el biocatalizador que mejores resultados presentaron fueron los INR. Gracias a la encapsulación de la proteína en los INR se obtiene una mayor estabilidad y una mejor resistencia al envenenamiento.

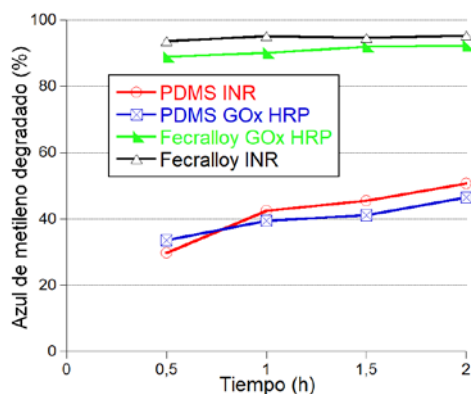


Figura 1. Porcentajes de degradación del azul de metileno a diferentes tiempos de reacción.

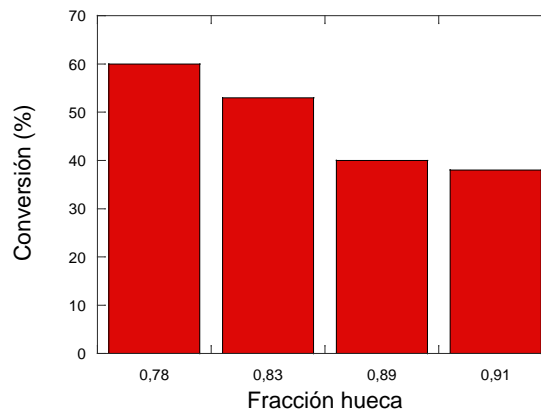


Figura 2. Porcentajes de degradación de rojo de fenol a las 2 h de reacción con monolitos de Fecralloy con INR.

Por otro lado, se estudió el efecto de la fracción hueca (variando el tamaño de canal) de los monolitos de Fecralloy recubiertos de SBA-15 en la degradación de rojo de fenol (Figura 2). Los resultados de la actividad catalítica demostraron que la actividad decrece al aumentar la fracción hueca (aumento del tamaño del canal). Por un lado, los resultados de la fisisorción de N_2 no mostraron diferencias entre las propiedades texturales. Hay que tomar en cuenta que al aumentar la fracción hueca está disminuyendo la superficie geométrica. Esto hace a una misma carga de SBA-15 depositada en los monolitos, al aumentar la fracción hueca el espesor de SBA-15 sea mayor. Esto podría producir limitaciones difusionales dentro de la capa catalítica, que se traduciría en un menor rendimiento catalítico.

Podemos concluir que los monolitos de Fecralloy recubiertos con SBA-15 y con el biocatalizador inmovilizado en nanogel son sistema interesante para la oxidación de compuestos orgánicos en agua.

Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo financiero de la UPV/EHU (GIU 21/033). A.O. agradece a la SECAT la ayuda recibida (Programa ayudas SECAT de Introducción a la Investigación en Catálisis).

ANÁLISIS DEL RENDIMIENTO DE Cu-CHA-ZEOLITAS EN EL SISTEMA CATALÍTICO DeNO_x HÍBRIDO NSR-SCR PARA MOTORES DIESEL

S. Molina-Ramírez, M. Cortés-Reyes, C. Herrera, M.A. Larrubia, L.J. Alemany

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

smolina@uma.es; lujio@uma.es

1. Introducción.

La última propuesta de normativa, Euro-7, establece que el progreso tecnológico en los sistemas de post-tratamiento debe enfocarse en la utilización y combinación de las tecnologías existentes para el control de NO_x, SO_x, soot [1]. Existen dos tecnologías catalíticas aplicables en motorizaciones diesel: NSR que opera en condiciones oxidantes que es la de Almacenamiento y Reducción de NO_x y, la SCR que es la de *Reducción Catalítica Selectiva*. Una solución técnica es la tecnología combinada de acoplamiento de una trampa de NO_x (LNT) en serie con un catalizador SCR; permitiendo una mejora en la selectividad a N₂ para un mismo nivel de conversión. El objetivo del presente estudio se centra en el estudio comparativo de la actividad catalítica en un sistema NSR-SCR híbrido combinando dos zeolitas isoestructurales tipo chabazita con Cu integrado en su estructura, SAPO-34 y SSZ-13 como tecnología SCR.

2. Experimental.

Para el sistema NSR, se utilizó un catalizador modelo LNT previamente desarrollado, Pt-Ba-K/Al₂O₃ y como catalizador para la tecnología SCR se emplearon una 2Cu-SAPO-34 y la 2Cu-SSZ-13. Se desarrolló una preparativa repetible mediante la formación de un gel precursor de las CHA-zeolitas conteniendo un 2% en peso en cobre y un método hidrotermal en un solo paso asistido por ultrasonidos, 2Cu-SAPO-34 y 2Cu-SSZ-13. La actividad DeNO_x del sistema NSR+SCR (Figura 1) se evaluó utilizando la misma cantidad en peso de cada catalizador (p/p:1/1) en forma polvo en un reactor tubular de cuarzo con flujo descendente, alternando de manera cíclica una etapa pobre (t_p=150s) y otra etapa rica (t_r=20s) en combustible, 3% O₂ y 1% H₂, respectivamente, en el rango de temperaturas entre 200 y 350 °C bajo flujo constante y régimen isoterma, manteniendo una atmósfera de 1,5% de H₂O y 0,3% de CO₂ balanceados en He y GSHV = 30.000 h⁻¹ manteniendo una concentración de 600 ppm de NO. Los gases de escape se analizaron *on-line* en un analizador de gases MultiGas 2030 FTIR acoplado a un espectrómetro de masas Pfeiffer Prisma™ QMS 200.

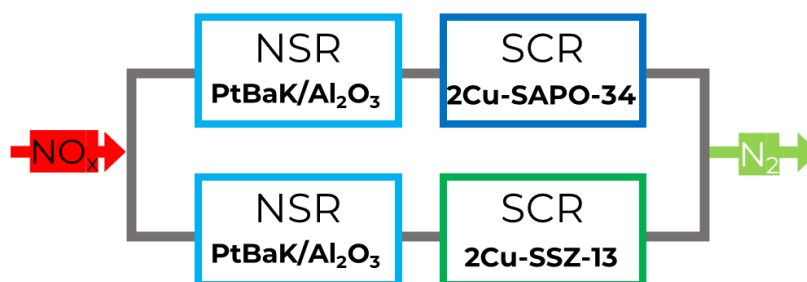


Figura 1. Esquema de la disposición de la tecnología híbrida NSR+SCR.

3. Resultados.

Los catalizadores sintetizados, isoestructurales tipo CHA-zeolita conteniendo 2% de cobre e incorporado en la estructura, presentaron una correcta dispersión [2] de los componentes de la formulación analizados mediante SEM-TEM y análisis EDX. El Cu incorporado en la estructura de la zeolita se encontró como Cu^+ y Cu^{2+} , variando la proporción registrando una razón $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ de 1.69 y 3.11 para 2Cu-SAPO-34 y 2Cu-SSZ-13, respectivamente.

Tabla 1. Resultados comparativos de Actividad DeNO_x a 250 °C

Configuración	X _{NO_x} (%)	S _{N₂} (%)	S _{NH₃} (%)	S _{N₂O} (%)
NSR	52.3	69.6	21.6	8.8
NSR+2Cu-SAPO-34	63.7	89.4	0.02	9.6
NSR+2Cu-SSZ-13	58.8	94.1	0.00	5.8

Los valores obtenidos de conversión de NO_x y de selectividad a 250°C se presentan en la Tabla 1, y muestran la mejora de la capacidad de eliminación de NO_x para los sistemas híbridos NSR-SCR en comparación con el lecho único NSR.

Se registró un valor de conversión de NO_x, mejorado con respecto al sistema NSR, del 58.8 % pero algo inferior respecto al registrado para el sistema NSR+2Cu-SAPO-34. Sin embargo, en términos de selectividad con el catalizador 2Cu-SSZ-13 se consigue una reducción significativa en formación de N₂O y no se observa *slip* de amoníaco; aumentando la selectividad a N₂ hasta el 94%.

Es evidente la mejora del rendimiento a N₂ por la incorporación de los catalizadores SCR de forma combinada incluso cuando se opera en un amplio rango de temperatura. La mejora que se registra con el sistema combinado NSR+2Cu-SSZ-13 se asocia a la diferente y localización y distribución de las especies de cobre en la estructura e indirectamente con una menor relación Si/Al de la zeolita.

4. Conclusión.

Se ha desarrollado una metodología de la preparativa de catalizadores zeolíticos con estructura chabazita y un contenido de cobre del 2 % en peso y se ha comprobado que la combinación de tecnologías NSR+SCR con catalizadores en tándem mejora el comportamiento para el abatimiento de NO_x. Los datos justifican la incorporación de un sistema híbrido combinando un catalizador NSR con el SCR, 2Cu-SSZ-13 como una solución tecnológica puente para el aumento de la vida útil de los vehículos de motorización diesel.

Agradecimientos

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

Referencias

- [1] European Commission. *Proposal of Regulation on Type-Approval of Motor Vehicles and Engines (Euro 7)*, 2022.
 [2] S. Molina-Ramírez et al. *Chemistry* (2023), 5, 602-615.

CATALIZADORES VC/Al₂O₃, NbC/Al₂O₃ y TaC/Al₂O₃ PARA LA REDUCCION SELECTIVA DE CO₂

A. Pajares^{1,2}, N. Homs^{1,2}, P. Ramírez de la Piscina¹

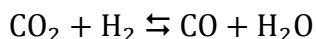
¹ *Departament de Química Inorgànica i Orgànica, secció de Química Inorgànica & Institut de Nanociència i Nanotecnologia (IN2UB), Universitat de Barcelona, Martí i Franquès 1-11, 08028 Barcelona.*

² *Catalonia Institute for Energy Research (IREC), Jardins de les Dones de Negre 1, 08930 Barcelona.*

**dirección actual: Flemish Institute for Technological Research (VITO NV), Mol (Bélgica).*

pilar.piscina@qi.ub.edu

El reciclado químico de CO₂, mediante su transformación selectiva a determinados productos, puede contribuir a la disminución de su concentración en la atmósfera. En este sentido, el uso de CO₂ como fuente alternativa de C1 puede resultar incluso atractivo económicamente. La activación del CO₂ puede llevarse a cabo mediante su reducción catalítica con H₂, preferiblemente se contempla el uso del llamado H₂ verde. Uno de los procesos que permite la reducción de CO₂ es la reacción inversa de desplazamiento de gas de agua (RWGS):



Dependiendo de la relación CO₂/H₂ utilizada se pueden obtener mezclas CO₂/CO/H₂ apropiadas como gas de síntesis para la obtención de diversos productos de interés como metano, metanol o hidrocarburos superiores. Aunque los catalizadores más estudiados en la mencionada reacción se basan en Cu y metales nobles, el uso alternativo de carburos de metales de transición como catalizadores en la RWGS puede presentar algunas ventajas [1]. En este trabajo se presenta la preparación y estudio en la RWGS de catalizadores de carburos de metales de transición del grupo 5 soportados en alúmina, CMTG5/Al₂O₃ (CMTG5=VC_x, NbC, TaC), su comportamiento catalítico se ha determinado utilizando CO₂/H₂=3, presión atmosférica, 3000h⁻¹ y T=573-873 K.

Resultados y discusión

Se prepararon catalizadores conteniendo alrededor de un 20 % en peso del carburo correspondiente, utilizando 4,5-dicianoimidazol como precursor de C y un método similar al propuesto recientemente para la obtención de catalizadores máxicos VC_x [2], pero en presencia de Al₂O₃. Los materiales obtenidos se caracterizaron mediante diferentes técnicas, como medidas BET, reducción a temperatura programada, DRX, espectroscopia Raman, SEM-EDX, TEM-HRTEM y XPS.

Los resultados de DRX, HRTEM y XPS confirmaron la presencia de los carburos correspondientes. En todos los catalizadores se obtuvo una dispersión homogénea en el soporte de la fase de carburo metálico correspondiente. Todos los materiales presentaron en superficie pequeñas cantidades de especies oxcarburo.

Las características finales de los catalizadores VC_x/Al₂O₃ dependieron tanto del precursor de vanadio utilizado (VOCl₃ para VC1/Al₂O₃, VO(isopropóxido)₃ para VC2/Al₂O₃ y VC3/Al₂O₃) como del tratamiento realizado en su preparación (1373 K con Ar para VC1/Al₂O₃ y VC2/Al₂O₃, 1373 K con H₂/Ar (5 % v/v) para VC3/Al₂O₃). La utilización de VO(isopropóxido)₃ y Ar en la preparación (VC2/Al₂O₃) dio lugar a fases VC_x con tamaño de cristalito menor (XRD y HRTEM) y mayor dispersión de vanadio (XPS).

La Figura 1 muestra la variación de la conversión de CO₂ con la temperatura para los diferentes CMTG5/Al₂O₃. Bajo las condiciones experimentales utilizadas y en el rango de temperatura analizado (573-873 K), sólo los catalizadores VC_x/Al₂O₃ resultaron activos;

NbC/Al₂O₃ y TaC/Al₂O₃ presentaron conversiones de CO₂ similares a las de la prueba en blanco, realizada sin catalizador sólo con el diluyente utilizado (SiC)

Los valores de conversión alcanzados a 873 K para los catalizadores VC_x/Al₂O₃ siguieron el orden:

$$VC2/Al_2O_3 (40.8\%) > VC3/Al_2O_3 (29.9\%) > VC1/Al_2O_3 (22.4\%)$$

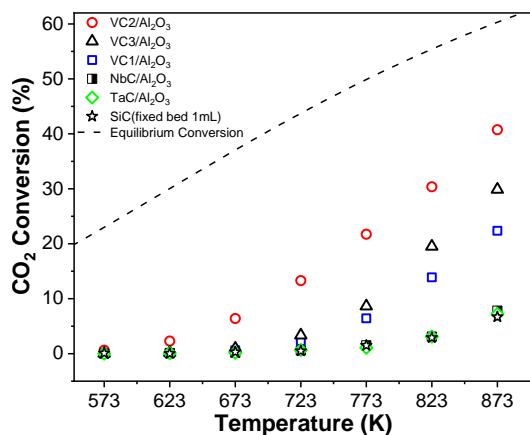


Figura 1. Conversión de CO₂ en función de la temperatura para los diferentes catalizadores y para el ensayo en blanco. Condiciones de reacción: CO₂/H₂/N₂=1/3/1; GHSV=3000 h⁻¹; P=0.1 MPa; m=300 mg.

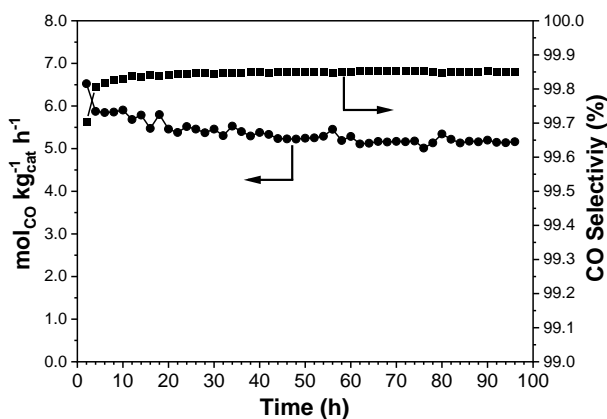


Figura 2. Comportamiento catalítico de VC2/Al₂O₃ a 723 K durante 4 días. Condiciones de reacción: CO₂/H₂/N₂=1/3/1; GHSV=3000 h⁻¹; P=0.1 MPa; m=500 mg.

Se analizó la estabilidad del catalizador más activo (VC2/Al₂O₃) mediante un ensayo catalítico realizado durante 96 h a 723 K. La Figura 2 muestra el comportamiento catalítico en estas condiciones. Después de una desactivación inicial, a partir de 30 h de reacción el comportamiento fue estable, con una producción de CO alrededor de 5.3 mol kg_{cat}⁻¹ h⁻¹ (≈11 % de conversión de CO₂), la selectividad a CO se mantuvo prácticamente constante, y cercana al 99.9 %. Para este catalizador se determinó una energía de activación aparente de 41.1 ± 2.9 kJ mol⁻¹.

La caracterización de los catalizadores después de su uso en reacción, indicó que sus características texturales y estructurales apenas se modificaron durante la misma.

El mejor comportamiento de VC2/Al₂O₃ en la RWGS se relaciona con el menor tamaño de las partículas soportadas de VC_x y la mayor presencia de vacantes de C en las mismas, que favorecen la adsorción más fuerte de los reactivos y la disminución de la barrera de energía en las etapas de disociación tanto de H₂, cómo de CO₂ [2].

Referencias

- [1] T. Mathew, S. Saju, S. N. Raveendran en: Engineering Solutions for CO₂ Conversion, Cap. 12, Ed. T. R. Reina, J. A. Odriozola, and H. Arellano-Garcia. 2021, WILEY-VCH GmbH.
- [2] A. Pajares, H. Prats, A. Romero, F. Viñes, P. Ramírez de la Piscina, R. Sayós, N. Homs, F. Illas, Applied Catalysis B: Environmental 267 (2020) 118719.

Agradecimientos

Los autores agradecen el soporte económico del proyecto PID2020-116031RB-I00, MCIN/AEI/10.13039/501100011033/FEDER. A. P. agradece la beca predoctoral MINECO (BES-C-2015-074574).

OXIDOS METÁLICOS SOPORTADOS PARA LA DESHIDROGENACIÓN OXIDATIVA DE ETANO CON CO₂ COMO AGENTE OXIDANTE

B.M. Moreno-Torralbo, P. Concepción, J. Martínez-Triguero, J. M. López Nieto

*Instituto de Tecnología Química UPV-CSIC, Avenida de los Naranjos s/n, 46022 Valencia, España
bmmortor@itq.upv.es*

El etileno es una de las materias primas más importantes de la industria petroquímica. Actualmente la producción mundial de etileno se lleva a cabo mediante pirolisis con vapor (*steam cracking*) de hidrocarburos [1]. Sin embargo, el impacto ambiental y energético (como consecuencia de una temperatura de reacción elevada ≈ 900 °C) es importante, y supone la producción de una gran cantidad de CO₂ asociada al proceso (1,8 kgCO₂/ kgC₂H₄) [1]. Una alternativa interesante es la deshidrogenación oxidativa de etano a etileno en presencia de O₂ (ODHE-O₂) [1], sin embargo, es posible valorizar el CO₂ y emplearlo como agente oxidante en la reacción de ODH en lugar del O₂ (ODHE-CO₂) [2].

De entre todos los sistemas catalíticos estudiados, los catalizadores de óxido de cromo soportado presentan resultados catalíticos de interés [3,4], aunque el mecanismo de reacción no está completamente explicado. Una de las causas a concretar es el poco conocimiento sobre la posible formación de hidrógeno y/o los escasos estudios in situ que muestren los cambios en la superficie del catalizador durante la reacción.

En este trabajo se muestra un estudio comparativo de catalizadores de óxido de cromo soportado sobre alúmina (dopados con NiO), en el que se ha llevado a cabo un estudio pormenorizado de los diferentes productos de reacción. Además, se ha realizado un estudio in situ (XPS y Raman) sobre los catalizadores más selectivos. Para ello, se han preparado tres series de catalizadores con o sin NiO (este último, 2% en peso de Ni, incorporado antes o después de la incorporación de la sal de Cr. Los catalizadores se denominan como aCrO_x/Al₂O₃, aCrO_x/2NiO/Al₂O₃ o 2NiO/aCrO_x/Al₂O₃ (donde “a” representa el contenido en cromo en % en peso, en el intervalo de 4-8% en peso). Los catalizadores se han preparado por el método de impregnación húmeda y finalmente fueron calcinados a 600 °C durante 5 horas en atmósfera de aire.

La caracterización fisicoquímica de los mismos se ha realizado mediante DRX, TPR-H₂, y espectroscopias Raman y XPS. El estudio de las propiedades catalíticas se ha llevado a cabo en un reactor de lecho fijo con una mezcla de reacción, C₂H₆/CO₂/N₂ de relación molar 1/2/7, una masa de catalizador de 0.4 g, flujo total de 50 mL min⁻¹, en el rango de temperaturas de 625-675 °C. El análisis de los productos de reacción se realiza por cromatografía de gases en línea. Con fines comparativos, se ha realizado el estudio de la reacción de deshidrogenación catalítica (sin CO₂), empleando una mezcla de reacción C₂H₆/N₂ de relación molar 1/9.

Los resultados de caracterización indican la ausencia de cristales de CrO₃ (DRX), para catalizadores con contenidos de Cr inferiores al 8% en peso. Mientras que, los resultados de Raman sugieren la presencia de especies poliméricas CrO₃ altamente dispersas en la superficie del soporte. En ningún caso se observa la presencia de cristales de NiO. Además, los resultados de TPR-H₂ (**Figura 1**) indican cambios en la reducibilidad de las especies de Cr de acuerdo con la composición del catalizador y el contenido de Cr. En el caso de los catalizadores con 6% de Cr, el orden de reducibilidad es: **6Cr/Ni/AL** (284°C) > **Ni/6Cr/AL** (293 °C) > **6Cr/AL** (303 °C). Esta secuencia es similar para el resto de catalizadores estudiados.

En la **Figura 2** se muestra la variación de la conversión de etano y de CO₂ (en mmol h⁻¹ g⁻¹), así como de la selectividad a etileno, para los catalizadores **6Cr/Ni/AL**, **Ni/6Cr/AL** y **6Cr/AL** obtenidos durante la conversión de etano en presencia de CO₂ a 650 °C y un tiempo de reacción de 170 min, empleando un flujo total de 50 mL min⁻¹ y una alimentación C₂H₆/CO₂/N₂ con una relación molar de 1/2/7. El catalizador sin níquel (**6Cr/AL**) presenta una conversión de etano y CO₂ inferior (y una selectividad a etileno ligeramente inferior) al catalizador **6Cr/Ni/AL**. Además, se observa una relación CO/C₂H₄ de 1,1 y 1,2, respectivamente, con una relación H₂/C₂H₄ de 0.7 y 0.8, respectivamente. Estos resultados sugieren que, en ambos casos, se produce tanto la deshidrogenación catalítica como el ODH de etano, superior en el caso del catalizador promovido con óxido de níquel.

Sin embargo, en el caso en el que el óxido de níquel se incorpora sobre el óxido de cromo (**Ni/6Cr/AL**) se observa un gran consumo de CO₂ (2,5 veces al observado para el catalizador **6Cr/Ni/AL**). Además, se observa una gran producción de CO e H₂ respecto a la formación de etileno (con relaciones CO/C₂H₄= 28,4 y H₂/C₂H₄= 16,3) lo que indica que, en este caso, se produce el reformado de etano.

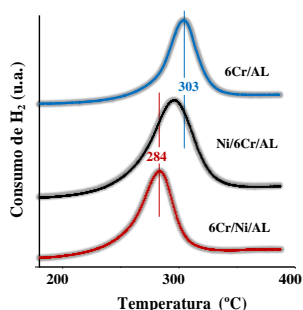


Figura 1. Resultados de TPR-H₂ de catalizadores de óxido cromo (6% en peso) soportado sobre Al₂O₃ con o sin óxido de níquel (2% en peso).

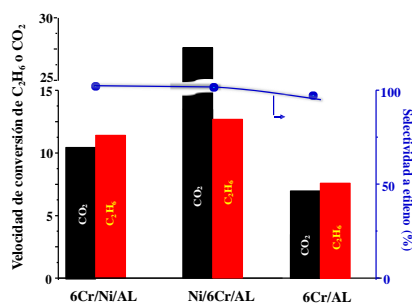


Figura 2. Variación de la velocidad de conversión de C₂H₆ o CO₂ (en mmol h⁻¹ g_{cat}⁻¹) y de la selectividad a etileno, a 650 °C, para los catalizadores estudiados.

Destacar, así mismo, que en ausencia de CO₂ en la alimentación se observa la formación mayoritaria de etileno, pero con gran formación de H₂ y una mayor desactivación del catalizador (deshidrogenación catalítica), lo que confirma el papel positivo de la presencia de CO₂ en la reacción. Los resultados de XPS in situ indican cambios en el estado de oxidación del Cr durante la reacción, como consecuencia de la presencia/ausencia de NiO en el catalizador y/o las condiciones de reacción, así como la importancia de la etapa de incorporación del níquel al catalizador para obtener las propiedades catalíticas adecuadas. Por último, se discutirán los cambios en la naturaleza de las especies Cr en función de la composición y/o las condiciones de reacción.

Agradecimientos

Se agradece la financiación de MINECO/FEDER (Proyectos: PID2021-126235OB-C31, y TED2021-130756B-C32).

Bibliografía

1. Ch. A. Gärtner, A.C. VanVeen, J.A. Lercher, "Oxidative Dehydrogenation of Ethane: Common Principles and Mechanistic Aspects." *ChemCatChem* 5 (2013) 3196-3217.
2. G. Li, C. Liu, X. Cui, Y. Yang, F. Shi, "Oxidative dehydrogenation of light alkanes with carbon dioxide", *Green Chem.*, 23 (2021) 689–707.
3. P. Liu, y col., "Recent progress in Cr-based catalysts for oxidative dehydrogenation of light alkanes by employing CO₂ as a soft oxidant", *Clean Energy*, (2021) 623–633.
4. A.N. Biswas, X. Zhenhua, J. G. Chen. "Can CO₂-Assited Alkane Dehydrogenation Lead to Negative CO₂ Emissions?" *Joule* 6 (2022) 269-273.

SINTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE HIDROTALCITAS BASADAS EN COBALTO APLICADAS A LA FOTOREDUCCIÓN DE CO₂

D. Cosano, M. Estrada, M.A. Navarro, D. Esquivel, C. Jiménez-Sanchidrián, F.J. Romero-Salguero, J.R. Ruiz

*Departamento de Química Orgánica, Instituto Químico para la Energía y el Medioambiente (IQUEMA),
Facultad de Ciencias, Universidad de Córdoba, Campus de Rabanales, Edificio Marie Curie, E-14071
Córdoba, España
qo1ruarj@uco.es*

El calentamiento global es uno de los principales problemas medioambientales, que está provocando un aumento de la temperatura global, así como el deshielo de los glaciales. Este efecto provocado principalmente por las actividades humanas como la quema de recursos no renovables como el petróleo, carbón y gas natural, emiten gases de efecto invernadero nocivos como es el dióxido de carbono (CO₂). Para abordar este grave problema se está investigando por diversas vías nuevas fuentes de energía limpias y sostenibles que puedan convertir el CO₂ en productos útiles.

En la actualidad, el uso de materiales como catalizadores tiene una gran importancia en el área medioambiental, bien sea para mejorar la producción de sistemas ya existentes o reducir la producción de especies contaminantes.

Los hidróxidos dobles laminares (LDHs) o hidrotalcitas son uno de los materiales más prometedores debido a su buena capacidad de adsorción de CO₂. En general, estas hidrotalcitas son compuestos pertenecientes a la familia de las arcillas. Su estructura consiste en láminas octaédricas cargadas positivamente, con un espaciado interlaminaar conteniendo aniones (para la compensación de la carga de las láminas) y moléculas de agua. La carga positiva de las láminas procede de la sustitución isomórfica del metal divalente (Mg²⁺) por un metal trivalente (Al³⁺).

De estos materiales cabe destacar su gran capacidad de incorporar una amplia gama de metales en su estructura, por lo que en función de su composición metálica sus propiedades y su campo de aplicaciones serán distintos.

Se han reportado muchas publicaciones variando la composición metálica de las hidrotalcitas para su uso como catalizadores en reacciones de conversión de CO₂. Entre todos estos metales, el cobalto (Co) es considerado uno de los más interesantes debido a su abundancia, coste y, principalmente, a su capacidad de reducir el CO₂ a CO.

Por todo ello, en este trabajo se sintetizaron una serie de hidrotalcitas conteniendo Co, Mg y Al. La relación entre metales divalentes y Al se mantendrá siempre constante e igual a 3, mientras que la relación Co:Mg será 1:0; 0,75:0,25; 0,5:0,5; 0,25:0,75 y 0:1. En todos los casos se utilizó un método de síntesis por coprecipitación, en el cual nuestro grupo de investigación tiene una dilatada experiencia.

Todos los sólidos obtenidos fueron caracterizados empleando diferentes técnicas instrumentales que incluyen la difracción de rayos X (figura 1a), las espectroscopias Raman (figura 1b) e infrarrojo, resonancia magnética nuclear en estado sólido y ultravioleta-visible, la microscopía electrónica de transmisión y la espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo.

Finalmente, los catalizadores sintetizados se probaron en la reacción de fotorreducción de CO₂ empleando luz visible, para lo cual se usó un fotorreactor Penn PhD M2 (Fuente de luz de 420 nm).

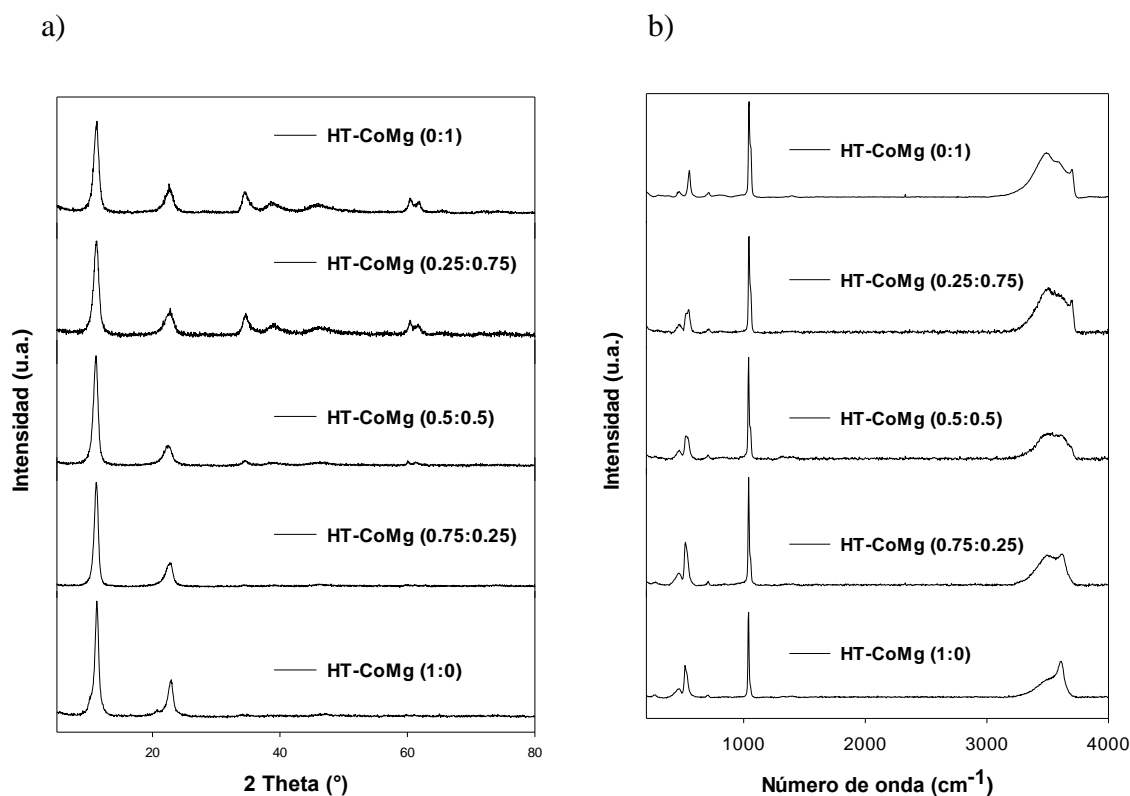


Figura 1. Difractograma de rayos X (a) y espectroscopia Raman (b) de los catalizadores sintetizados.

La determinación de CO se realizó por cromatografía de gases (con un instrumento Shimadzu GC-2010 Plus equipado con un detector de ionización de descarga de barrera (BID) y una columna ShinCarbon ST (2 m x 2 mm i.d.)). Para cada reacción se dispersaron 1 mg de fotocatalizador y 3,3 mg de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en 10 ml de una disolución con $\text{CH}_3\text{CN}:\text{TEOA}:\text{H}_2\text{O} = 3:1:1$ (v/v/v). Antes de realizar el ensayo catalítico se borboteó el reactor con CO_2 durante 15 min. La tabla 1 muestra los resultados obtenidos tras el proceso fotocatalítico.

Tabla 1. Resultados catalíticos de los materiales sintetizados.

<i>Catalizador</i>	<i>Tiempo (min)</i>	<i>mmol·g⁻¹ de CO</i>
<i>HT-CoMg (0:1)</i>	15 min	0.180
<i>HT-CoMg (0.25:0.75)</i>	15 min	1.042
<i>HT-CoMg (0.5:0.5)</i>	15 min	2.698
<i>HT-CoMg (0.75:0.25)</i>	15 min	0.843
<i>HT-CoMg (1:0)</i>	15 min	3.12
<i>Blanco (sin catalizador)</i>	15 min	0.215

Agradecimientos

Los autores desean agradecer el apoyo financiero del Gobierno de Andalucía (proyecto ProyExcel_00492 y grupo FQM-346), al Ministerio de Ciencia e Innovación del Gobierno de España (proyectos RTI2018-101611-B-I00 y PDC2022-133973-I00) y Fondos Feder. D. C. agradece la financiación adicional del programa Fondo Social Europeo de Andalucía 2014-2020 (DOC_01376).

REGULACIÓN DE LA RESPUESTA FOTOCATALÍTICA DE CLÚSTERES DE ORO SOPORTADOS MEDIANTE SU INTERACCIÓN CON GRUPOS FUNCIONALES QUE CONTIENEN NITRÓGENO O AZUFRE

D. Aranda¹, J. Agúndez¹, C. Márquez-Álvarez¹, A. Mayoral^{2,3}, J. Pérez-Pariente¹

¹Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (ICP-CSIC), Marie Curie 2. 28049. Madrid. España.

²Instituto de Nanociencia y Materiales de Aragón (CSIC-UNIZAR).

³Laboratorio de Microscopías Avanzadas (LMA), Universidad de Zaragoza,

jperez@icp.csic.es

La interacción de nanoestructuras de oro con la luz es un área de estudio de gran interés, tanto desde el punto de vista de química fundamental como aplicado. En el campo de la catálisis, se han descrito un gran número de reacciones fotocatalizadas por nanopartículas de oro (AuNPs) asociadas a la existencia de la banda de plasmón superficial (PS) en la región del espectro visible característica de esas estructuras (520 nm). Aunque comparativamente menos estudiados, los nanoclústeres de oro (AuNCs) han sido también utilizados como fotocatalizadores, aunque no presentan la banda de PS. En este trabajo, se estudia la manera en la que la actividad fotocatalítica de nanoclústeres de oro soportados sobre la sílice ordenada mesoporosa SBA-15 (un soporte aislante) funcionalizada con grupos amino o grupos tiol en la oxidación aeróbica de ciclohexeno varía en función del grupo funcional y de la longitud de onda de la luz con la que se iluminan.

El material mesoporoso SBA-15 funcionalizado con grupos aminopropilo o mercaptopropilo se sintetizó mediante un método *in situ* utilizando el surfactante neutro Pluronic 123, que se eliminó del material final mediante extracción con etanol caliente, obteniéndose las muestras AminSBAext y TioSBAext. Los nanoclústeres de oro fueron preparados mediante un procedimiento de dos fases líquidas, en el que una disolución de 0,1869 g de oro en 60 g agua regia (HNO₃ 65% : NH₄Cl, 4:1 en peso) se puso en contacto con aceite esencial de romero (quimiotipo 1,8-cineol; 2:1 en peso). Espontáneamente, parte del oro del agua regia se reduce y pasa a la esencia de romero. Al cabo de 1 día, 7,5 g de la esencia se disuelven en 37,5 mL de etanol, se añade 1 g de AminSBAext y la mezcla se agita durante 3 h, tras lo cual se centrifuga, se lava y se recupera el sólido AuAmin. El mismo procedimiento se aplica al material TioSBAext, tomando la alícuota al cabo de 8 días, obteniéndose el sólido AuTiol. Ambas muestras se utilizaron como catalizadores para la oxidación de ciclohexeno con O₂ a 65 °C y P atmosférica. Se llevaron a cabo experimentos a luz ambiente, en oscuridad y bajo iluminación con una lámpara de luz verde (510 nm) y con otra de luz negra que emite sobre todo en el UV (350-440 nm). Los productos se analizaron mediante CG. Los sólidos se caracterizaron mediante análisis químico, adsorción de N₂, TGA, UV-vis, TEM y XPS.

Las dos muestras extraídas presentaron el patrón de difracción característico de la estructura hexagonal SBA-15, con diámetros de poro, determinados mediante adsorción de N₂, de 6,0 nm y 7,2 nm para las muestras funcionalizadas con grupos tiol (3,7% S) y amino (1,5% N), respectivamente. Las características texturales y estructurales sólo varían muy ligeramente tras la inmovilización de oro, cuyo contenido es de 2,9 % y 0,06 % para AuTiol y AuAmin, respectivamente. La diferencia de contenido de Au entre ambos se debe probablemente a la interacción de los grupos amino con grupos ácidos de la esencia de romero modificada por su contacto con el agua regia. En ese sentido, se ha observado que los grupos tiol se oxidan

a grupos sulfónico en el proceso. En ambos casos, los espectros UV-vis indican que no existen AuNPs (ausencia de banda a 520 nm), y sí AuNCs (banda a ~ 350 nm). En la oxidación aeróbica de ciclohexeno, el catalizador AuTiol fue activo en la oscuridad (Figura 1), pero la conversión aumentó cuando el sistema de reacción se expuso a la luz ambiental. El mismo resultado se obtuvo al iluminar con la lámpara de luz verde. Sin embargo, la irradiación con la lámpara UV no tuvo ningún efecto, siendo la conversión la misma que la obtenida en la oscuridad. El catalizador AuAmin (Figura 1) resultó inactivo tanto en la oscuridad como bajo iluminación con luz verde, pero fue activo tanto con luz ambiental como bajo irradiación UV, en ambos casos con resultados muy similares.

La diferencia de comportamiento frente a la luz de ambos tipos de catalizadores, que presentan inicialmente nanoclústeres de oro, se debe a que (como muestran los espectros UV-vis de los catalizadores usados en reacción), los AuNCs evolucionan en el medio de reacción hacia AuNPs sólo cuando están asociados a grupos sulfónicos (catalizador AuTiol), mientras que permanecen como clústeres si están unidos a grupos amino (AuAmin). Así, la iluminación del sistema con fuentes de luz que irradian en la región de 520 nm, correspondiente a la banda PS de AuNPs, activa la reacción, lo que ocurre para el catalizador AuTiol, aunque este último también es activo en la oscuridad, por lo que la reacción catalizada por AuNPs no necesita la asistencia de luz, pero ésta la favorece. Por el contrario, los AuNCs del catalizador AuAmin sólo son activos bajo irradiación en la región UV, es decir, la reacción en este caso siempre es fotoasistida. Además, la actividad por átomo de oro y unidad de tiempo (TOF) de los clústeres es aproximadamente un orden de magnitud superior a la de las AuNPs. La evolución de los clústeres de oro en el medio de reacción está asociada a la fuerza de interacción con los grupos funcionales, que es mayor para los grupos amino que para los sulfónicos. Por lo tanto, es la naturaleza de la interacción Au-grupo funcional la que en último extremo regula la respuesta fotocatalítica del sistema.

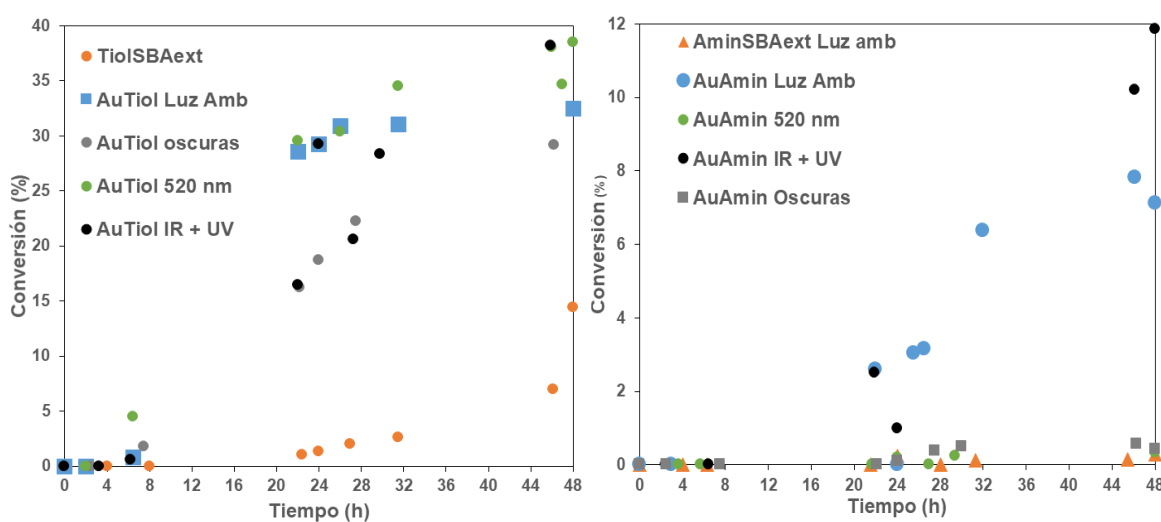


Figura 1. Conversión de ciclohexeno en función del tiempo para los catalizadores AuTiol (izda) y AuAmin (dcha)

Agradecimientos. Este trabajo ha sido financiado por MCIN/AEI/10.13039/501100011033 de España, a través del proyecto PID2019-107968RB-I00.

INFLUENCIA DEL TAMAÑO DE LAS NANOPARTÍCULAS DE ORO EN LA OXIDACIÓN FOTOCATALÍTICA DE NO PARA CATALIZADORES Au/TiO₂ CON BAJA CARGA

M. Luna¹, A. Crucería¹, A. Díaz¹, H. Vidal², M.J. Mosquera¹, J.M. Gatica²

¹ *Departamento de Química Física, Facultad de Ciencias, Universidad de Cádiz, 11510-Puerto Real (Cádiz), España*

² *Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica y Química Inorgánica, Universidad de Cádiz, 11510-Puerto Real (Cádiz), España*
josemanuel.gatica@uca.es

El óxido de titanio es un fotocatalizador que se ha investigado para una amplia gama de aplicaciones relacionadas con la energía y el medio ambiente por su estabilidad, disponibilidad, bajo coste, ausencia de toxicidad y alta actividad. Sin embargo, la eficacia del TiO₂ para aplicaciones basadas en la luz solar está limitada debido a que su absorción de luz se sitúa en el rango UV, un componente relativamente escaso en el espectro solar. En este sentido, se han explorado muchos métodos para mejorar la fotoactividad del TiO₂ entre los que destacan las investigaciones relativas a su dopado con nanopartículas metálicas (MNPs) que pueden promover la fotoactividad del TiO₂ mediante dos mecanismos principales: (1) la formación de trampas para electrones que limitan la recombinación electrón-hueco manteniendo las especies reactivas; y (2) el efecto de resonancia de plasmón superficial localizada (LSPR) que activa la sensibilización frente a la luz visible. El efecto positivo de la reducción del tamaño de las AuNPs sobre la actividad de Au/TiO₂ es muy claro en catálisis convencional pero esta relación no se da estrictamente en fotocatalisis. El presente trabajo investiga cómo pequeños cambios en el rango inferior de tamaño de las AuNPs pueden afectar a la fotoactividad del Au/TiO₂ para maximizar el rendimiento de los fotocatalizadores con baja carga metálica (≤ 1 % p/p).

Para lograr este objetivo, se han empleado métodos clásicos de preparación de catalizadores de oro soportados: métodos de precipitación-deposición con NaOH (muestras DPN) y urea (muestras DPU) además de un método no convencional mejorado de impregnación a humedad incipiente (muestras SciWI) que proporciona dispersiones de Au muy altas y una alta eficiencia en términos de uso de precursores de oro. Los fotocatalizadores Au/TiO₂, en los que se emplea P25 como soporte, con cargas de oro nominales de 0.25, 0.5 y 1.0 % p/p obtenidos se caracterizaron en profundidad para establecer correlaciones entre la estructura y la actividad de fotooxidación de NO. En cuanto a las cargas de oro alcanzadas, medidas mediante IPC-AES, los % en peso fueron de 0.25, 0.52 y 0.99; 0.23, 0.47 y 0.97; 0.26, 0.55 y 0.88, para las muestras DPN, DPU y SciWI, respectivamente. De otro lado, en la **Figura 1** se proporcionan resultados obtenidos mediante técnicas de microscopía electrónica HAADF-STEM y HRTEM que ponen de manifiesto el grado de dispersión alcanzado en nuestras preparaciones. Por otra parte, la **Tabla 1** resume algunos de los resultados cuantitativos de los ensayos de fotodegradación de NO obtenidos en ensayos de 2 y 24 horas de duración.

Comparando los tres métodos de síntesis investigados, el método SciWI mostró el mejor rendimiento en todos los escenarios evaluados. El menor tamaño de las AuNPs en los fotocatalizadores SciWI permite una mayor interacción Au-TiO₂ además de la inherente mayor dispersión alcanzada por el oro. Esto tiene un impacto significativo en el aumento de

la fracción de átomos de oro con baja coordinación y los situados en el perímetro de contacto Au-TiO₂. Estos sitios desempeñan un papel catalítico relevante en el proceso de oxidación adsorbiendo y activando las especies implicadas. Estos resultados apoyan la hipótesis de que la adsorción de especies de óxidos de nitrógeno sobre el oro forma parte del mecanismo de reacción para la foto-eliminación del NO. Aunque la mejora de la actividad mediante la reducción del tamaño de las AuNPs está bien documentada para la catálisis heterogénea convencional, el presente trabajo permite concluir que este efecto también puede ser significativo en las reacciones fotocatalíticas, ya que se han observado diferencias apreciables en la actividad al disminuir el tamaño de las AuNPs de 3.0 a 2.3 nm.

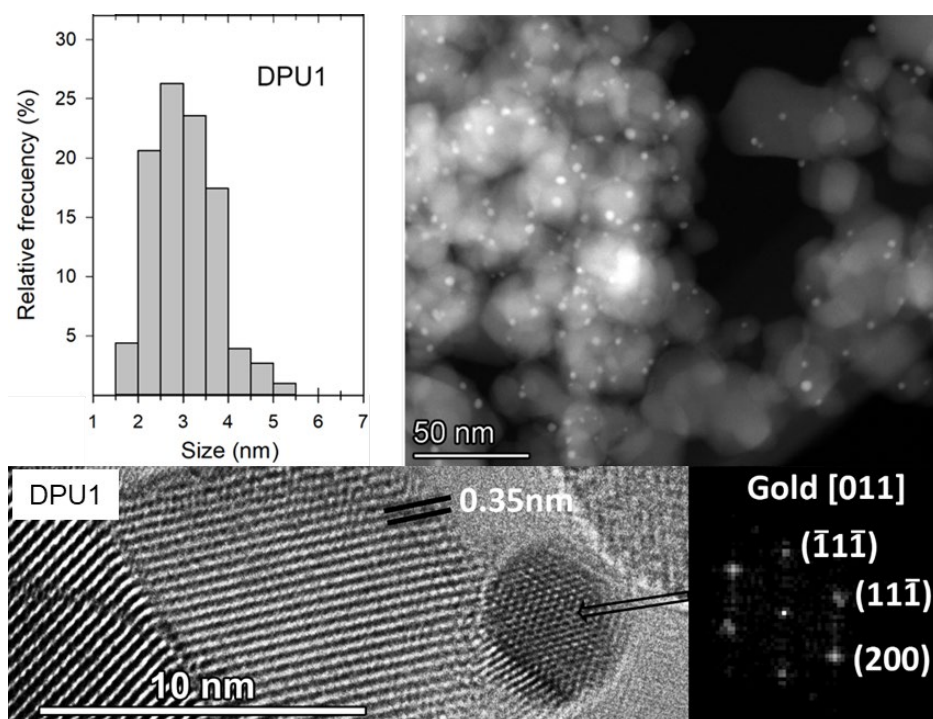


Figura 1. Imagen (arriba, derecha) y distribución de tamaños de partícula (arriba, izquierda) obtenidas mediante HAADF-STEM y detalles obtenidos mediante HRTEM (abajo) del fotocatalizador DPU1 con un 1 % p/p de Au

Tabla 1. Resultados de los ensayos de fotodegradación de NO tras 2 y 24 horas

Fotocatalizador	Conversión NO (%)	NO ₂ generado (%)	NO _x eliminado (%)	Selectividad a NO ₂ (%)
P25 (2 h)	47±2	12±1	35±3	24±4
P25 (24 h)	38±3	24±2	14±2	64±1
DPN0.25 (2 h)	46±2	9±2	37±1	20±3
DPN1 (24h)	36±2	5±2	31±4	13±2
DPU0.25 (2 h)	46±4	9±1	37±4	21±4
DPU1 (24 h)	37±3	6±2	31±3	16±3
ScIWI0.25 (2 h)	47±4	10±1	37±4	22±2
ScIWI1 (24 h)	38±2	3±1	35±2	9±1

Agradecimientos

Este trabajo ha sido cofinanciado con los proyectos PID2020-115843RB-I00/AEI/10.13039/501100011033 del MCI de España/Programa FEDER de la UE, 2014-2020 ERDF de la UE, y FEDER-UCA18-106613 de la Consejería TEICU de la Junta de Andalucía. Igualmente, por el Proyecto NANOforCOAT del IMEYMAT-UCA. M. Luna agradece al Gobierno español su beca Margarita Salas (2021-067/PN/MSRECUAL/CD).

PREPARACIÓN DE FOTOCATALIZADORES BASADOS EN SULFUROS METÁLICOS Y TITANIA PARA LA OBTENCIÓN DE HIDRÓGENO FOTOREFORMADO

S. Belda-Marco, A. Sáez-Marhuenda, C. Antón-Davía, J. Rodríguez-Chaparro, M.A. Lillo-Ródenas, M.C. Román-Martínez

Grupo MCMA, Departamento de Química Inorgánica e Instituto Universitario de Materiales de Alicante (IUMA). Facultad de Ciencias. Universidad de Alicante, Alicante, 03080, España.

sergio.belda@ua.es

Introducción

El reto de reducir el uso de combustibles fósiles para contribuir a frenar la acumulación de CO₂ en la atmósfera va ligado al desarrollo de fuentes de energía renovables y de combustibles limpios, como el hidrógeno verde. Este puede obtenerse, entre otros métodos, empleando fotocatálisis, vía reacciones de fotorreformado en medio acuoso usando distintos sustratos/agentes de sacrificio. El dióxido de titanio ha demostrado ser un fotocatalizador muy activo para estas aplicaciones si se emplea luz ultravioleta, puesto que su energía de banda prohibida está en torno a 3.2 eV. Sin embargo, resultaría interesante disponer de fotocatalizadores con menores valores de energía de banda prohibida para que tengan una buena fotoactividad en luz solar. Con este fin, en este trabajo se estudia la preparación y el comportamiento de fotocatalizadores basados en sulfuros metálicos, con menor energía de banda prohibida, así como en modificaciones del dióxido de titanio que podrían hacerlo más eficiente en luz solar.

Experimental

Los catalizadores preparados en este estudio, así como un resumen de sus condiciones de preparación, se compilan en la Tabla 1:

Tabla 1: Catalizadores sintetizados y resumen de sus condiciones de preparación.

#	Nombre	Precusores	Método de preparación
1	CuS	CuSO ₄ ·5H ₂ O, tiourea	Precipitación
2	CdS-CuS-S-ht	CdS ^a , CuSO ₄ ·5H ₂ O, tiourea	
3	CdS-CuS-N-ht	Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O, tiourea	Síntesis hidrotermal
4	CdS-CuS-ht	CdS ^a , CuS (#1)	
5	CdS-WS ₂	CdS ^a , WCl ₆ , tioacetamida	
6	CdS-MoS ₂	CdS ^a , Na ₂ MoO ₄ ·2H ₂ O, L-Cysteina	
7	TiO ₂	Tetraisopropóxido de titanio (TTIP)	
8	TiO ₂ -CB	TTIP, biomasa (cáscara de almendra)	
9	TiO ₂ -CB-WS ₂	#8, WCl ₆ , tioacetamida	
10	TiO ₂ -CB-MoS ₂	#8, Na ₂ MoO ₄ ·2H ₂ O, L-Cysteina	
11	P25- WS ₂	P25 ^b , WCl ₆ , tioacetamida	
12	P25- MoS ₂	P25 ^b , Na ₂ MoO ₄ ·2H ₂ O, L-Cysteina	
13	TiO ₂ -CC	TTIP, celulosa	Impregnación
14	TiO ₂ -CC-Cu	#13, Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O	
15	TiO ₂ -CC-Ni	#13, Ni(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O	

^a CdS comercial, ^b TiO₂ comercial (denominado P25)

Se ha estudiado la producción de hidrógeno en medio acuoso empleando los catalizadores recogidos en la Tabla 1 usando distintos sustratos/agentes de sacrificio. Se han realizado dos tipos de ensayos. Por un lado, en una cámara solar ATLAS, AMETEK, SUNTEST CPS+, con lámpara de Xe ($\lambda = 300\text{-}800\text{ nm}$, irradiancia de $250\text{-}765\text{ W/m}^2$) y, por otro lado, empleando una lámpara de mercurio UV, TQ-150 undoped, 47 W ($\lambda = 365\text{ nm}$). En ambos casos, las reacciones se han llevado a cabo en un tubo de cuarzo de 14 mL cerrado con un septum en el que previamente se han introducido 5 mg de catalizador, 8 mL de H_2O y una cierta cantidad de un agente de sacrificio (celulosa o glucosa (16 mg), NaSO_3 (0.1M) o ácido láctico (0.1M)) (Figura 1). Previamente al ensayo, el medio de reacción se desoxigena burbujeando un flujo de N_2 a través del mismo y luego el tubo de cuarzo se introduce en el sistema experimental donde se irradia, bajo agitación, durante 2 h . Una vez finalizado el ensayo, se toman $50\text{ }\mu\text{L}$ del gas que se encuentra en la cabeza del tubo de ensayo y se analiza mediante espectrometría de masas (ThermoStar GSD 301 T3, Pfeiffer Vacuum).

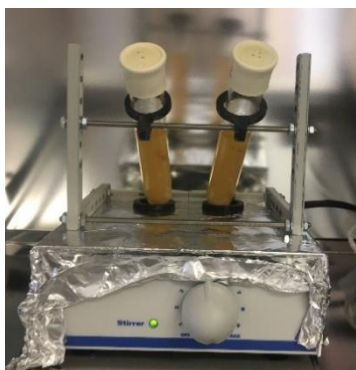


Figura 1. Ensayos fotocatalíticos en cámara solar.

Resultados y discusión

Los resultados de actividad fotocatalítica muestran que aunque los catalizadores basados en CdS tienen un valor de energía prohibida menor que los basados en TiO_2 , no presentan generación de hidrógeno en la cámara solar. En cambio, dan muy buenos resultados en el sistema experimental que contiene la lámpara de luz UV. Es necesario revisar la configuración e irradiancia de la cámara solar para explicar este resultado. Los fotocatalizadores basados en titania, sin embargo, presentan una interesante actividad en ambos sistemas, destacando que incluso generan hidrógeno empleando celulosa como agente de sacrificio, lo que indica que podrían ser útiles para el aprovechamiento de residuos biomásicos en esta aplicación. Además, se ha observado que cuando la titania se dopa con carbón mejora su actividad, lo que resulta muy prometedor.

Agradecimientos.

Los autores agradecen el apoyo financiero a los proyectos PID2021-123079OB-I00, proyecto financiado por CIN/AEI/10.13039/501100011033 y por FEDER A way of making Europe (Unión Europea), CIPROM/2021/070 y AGPIDI/2022/03/005 (Generalitat Valenciana), VIGROB-136 (Universidad de Alicante).

Referencias.

- [1] K. Zhang, L. Guo, Metal Sulphide semiconductores for photocatalytic hydrogen production, *Catal.Sci. Technol.* 3 (2013) 1672–1690. <https://doi.org/10.1039/C3CY00018D>.
- [2] L. Cano-Casanova, A. Amorós-Pérez, M. Ouzzine, M.C. Román-Martínez, M.A. Lillo-Ródenas, Enhancement of the TiO_2 photoactivity for propene oxidation by carbon incorporation using saccharose in hydrothermal synthesis, *J. Environ. Chem. Eng.* 9 (2021) 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104941>.
- [3] S. Belda-Marco, M.A. Lillo-Ródenas, M.C. Román-Martínez, H_2 production by cellulose photoreforming with $\text{TiO}_2\text{-Cu}$ photocatalysts bearing different Cu species, *Catal. Today.* 415 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2022.11.006>.

NUEVAS RUTAS PARA LA PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO VERDE: DESARROLLO DE SOPORTES FOTOCATALÍTICOS MEDIANTE FABRICACIÓN ADITIVA

**M. Carvela Soler¹, D. Mesas Manzano¹, A. M. Chalán Merchán¹, M.J. Torres
Gómez-Calcerrada¹, H. García Gómez²**

¹ Centro Tecnológico Industrial de Castilla-La Mancha (ITECAM), Ctra. Pedro Muñoz, Km. 1, 13700
Tomelloso (Ciudad Real), España

² Departamento de Química e Instituto de Tecnología Química CSIC-UPV, Universitat
Politécnica de València, Av. de los Naranjos s/n, 46022 Valencia, España
mireya.carvela@itecam.com

La energía es un bien esencial para satisfacer las necesidades primarias del ser humano y mantener un nivel de vida cómodo y estable. A nivel industrial, ha sido un actor clave en el desarrollo y crecimiento de este sector a lo largo de las décadas. En los últimos años se ha incrementado de forma exponencial el consumo de energía, muy por encima de cualquier previsión realizada con anterioridad, lo que ha dado lugar a un sistema energético muy complejo, carente de control efectivo de los recursos y con una alta dependencia de combustibles fósiles. Todo ello está acelerando de forma radical el cambio climático, incrementando de forma desmesurada la contaminación de aire y agua y provocando a su vez una grave escasez de recursos y/o materiales críticos en el sistema energético actual. En este contexto, existe una apuesta en la actualidad por fomentar la integración de fuentes energéticas de origen renovable que permitan integrarse en el ecosistema actual, ofreciendo alternativas sostenibles desde el punto de vista medioambiental para la producción de energía que permita reducir y/o eliminar la dependencia actual con respecto a los combustibles de origen fósil.

En esta línea, el empleo de hidrógeno es una alternativa energética renovable, sostenible y segura para el medio ambiente, que está ganando relevancia con respecto a los combustibles tradicionales, contribuyendo a la necesaria lucha por la descarbonización del planeta. Diversas tecnologías para lograr la obtención de hidrógeno y su empleo como vector energético han protagonizado un desarrollo significativo en los últimos tiempos. Una de ellas es la ruptura fotocatalítica del agua en hidrógeno, a partir de energía solar como principal fuente de energía. En el marco de los estudios relacionados con esta técnica, los catalizadores basados en dióxido de titanio (TiO_2) han sido altamente investigados por su gran capacidad fotocatalítica. Sin embargo, dado que su única actividad catalítica se desarrolla bajo la luz ultravioleta (UV), resulta necesario desarrollar nuevos materiales, como los basados en estructuras metálicas orgánicas (conocido por sus siglas en inglés MOFs, Metal-Organic Frameworks), cuyo espectro de radiación es mayor, desde UV hasta visible (Vis). En esta línea, y a partir de las buenas propiedades del TiO_2 , los MOFs basados en Ti, y concretamente MIL-125 (Ti), presentan excelentes propiedades catalíticas para llevar a cabo la reacción de descomposición fotocatalítica del agua por su estructura robusta y su alta actividad catalítica¹ (Figura 1).

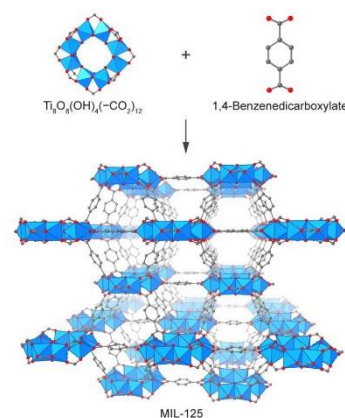


Figura 1. Estructura cristalina de MIL-125 (Ti).

Por otro lado, atendiendo al diseño del reactor, la fotocatalisis convencional puede ser ineficiente, ya que puede presentar problemas en la transferencia de materia y la exposición del área activa, provocando una distribución poco uniforme sobre el soporte catalítico. En este sentido, estas limitaciones pueden resolverse mediante el uso de la fabricación aditiva. Esta técnica permite desarrollar nuevos reactores adaptados a las necesidades de la reacción fotocatalítica.

Partiendo de estas consideraciones, el presente trabajo tiene como objetivo el estudio de la reacción de descomposición fotocatalítica del agua, empleando fotocatalizadores MOF. Para ello, los primeros estudios se centrarán en un nuevo diseño de reactor fotocatalítico con configuración plana, optimizando tanto el diseño, como los métodos de deposición del catalizador. Estos parámetros serán evaluados mediante el estudio de la producción de hidrógeno, empleando en primer lugar TiO_2 como fotocatalizador por su destacada actividad fotocatalítica, comparando posteriormente su desempeño con el obtenido por catalizadores basados en el compuesto MIL-125².

Para conseguir este objetivo, se ha partido de la evaluación de diferentes diseños de reactor. Estos diseños se han realizado en físico, utilizando diferentes técnicas de impresión 3D (FDM y SLA), tal y como se puede ver en la Figura 2. Una vez seleccionado el mejor prototipo de reactor, el siguiente paso será la evaluación de la eficiencia de diferentes técnicas de deposición del catalizador sobre el reactor impreso en 3D. Para ello, se utilizarán fotocatalizadores basados en TiO_2 , debido, como se ha comentado, a sus buenas propiedades catalíticas, además de por su contrastado desempeño y la experiencia de uno de los miembros de nuestro grupo de investigación en estos materiales³. Una vez conocida la mejor configuración de reactor y técnica de deposición, se testará esta última con catalizadores MIL-125, los cuales han sido evaluados también por los miembros de nuestro equipo de investigación.

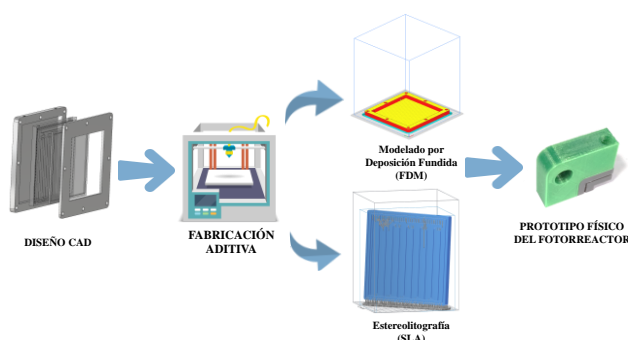


Figura 2. Esquema de la metodología utilizada.

Con los resultados obtenidos hasta el momento, la investigación realizada confirma que es posible realizar un diseño de fotorreactor en formato plano utilizando materiales biodegradables (PLA) y técnicas de fabricación aditiva. En estudios posteriores, se confirmará cual es el método de deposición más adecuado para los fotocatalizadores novedosos MIL-125.

Referencias

- 1 Wang, X. *et al. Journal of Physics: Energy* 3, 021003 (2021)
- 2 Remiro-Buenamañana, S. *et al. Appl Catal B* 254, 677–684 (2019)
- 3 Montes-Navajas, P. *et al. Catal Today* 225, 52–54 (2014)

Agradecimientos

Proyecto financiado por la Junta de Comunidades de Castilla-La Mancha (JCCM) y la Unión Europea a través de los Fondos FEDER (SBPLY/21/180501/000222).

CONVERSIÓN SELECTIVA DE AZÚCARES DERIVADOS DE BIOMASA A ÁCIDO LÁCTICO CON CATALIZADORES ÁCIDOS (Yb^{3+} , Er^{3+} y Ce^{3+})

A. Bermejo-López¹, A.E. Illera², R. Melgosa², S. Beltrán², J.R. González-Velasco¹, M. Teresa Sanz²

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

² Departamento de Biotecnología y Ciencia de los Alimentos, Universidad de Burgos UBU, Plaza Misael Bañuelos s/n, 09001 Burgos
alejandro.bermejo@ehu.eus

1. Introducción

El agua en condiciones subcríticas (subw) se ha propuesto como un disolvente alternativo y prometedor para el fraccionamiento de la biomasa [1]. Los azúcares derivados de la biomasa, las hexosas y las pentosas, se pueden utilizar como materias primas para su posterior conversión a una amplia gama de productos de valor añadido. Entre estos compuestos, el ácido láctico de segunda generación (2G-LA) es un prometedor *building block*. El ácido láctico se utiliza para la producción de bioplásticos, como el ácido poliláctico (PLA) y también es ampliamente utilizado como disolvente en diversas industrias, como la alimentaria o la farmacéutica. Para producir selectivamente 2G-LA se han considerado diferentes procesos catalíticos hidrotermales. En este trabajo se estudia la conversión de azúcares derivados de biomasa (pentosas y hexosas) en ácido láctico en presencia de catalizadores ácidos de Lewis. Se analiza la influencia del catalizador (Yb^{3+} , Er^{3+} y Ce^{3+}) y del azúcar de partida (xilosa, arabinosa y glucosa), la cinética de formación y el efecto de parámetros operacionales como la temperatura, presión y naturaleza de la atmósfera (inerte o acidificada con CO_2).

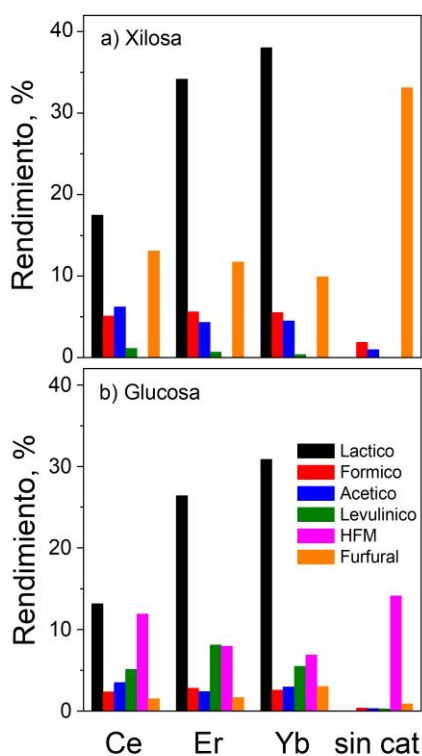


Figura 1. Distribución de productos para las distintas combinaciones de azúcares y catalizadores a 200 °C (t=20 min).

2. Experimental

La concentración de azúcares se fijó en 0,05M y la de los catalizadores en 0,005M. Las reacciones se llevaron a cabo en reactores de teflón de 100 mL en los que el calentamiento se realizó asistido por microondas (*FlexiWAVE MA186-002*) en los que se introdujo 50 mL de disolución. Por otro lado, los estudios cinéticos se llevaron a cabo en un reactor discontinuo de acero de 500 mL en el que se introdujeron 220 mL de disolución y en el que se pueden tomar alícuotas líquidas durante el transcurso de la reacción. La composición de las muestras líquidas se analizó por HPLC y el rendimiento se calculó relacionando los moles de carbono en la disolución de partida con los moles de carbono de los productos.

3. Resultados y discusión

La Figura 1 muestra la distribución de productos para las distintas combinaciones de azúcares y catalizadores. Para ambos azúcares (xilosa y glucosa) y para los tres catalizadores utilizados, el compuesto mayoritario es el ácido láctico (barra negra). Sin embargo, en los experimentos sin catalizador no se

observa producción. Por consiguiente, se confirma que los catalizadores seleccionados son activos y selectivos en la producción de ácido láctico. Comparando los catalizadores entre sí, el iterbio presenta el mayor rendimiento a ácido láctico para los dos azúcares estudiados, por lo que se selecciona como el catalizador más adecuado.

Se analiza el efecto de parámetros operacionales en la producción de ácido láctico. Se estudia el efecto de la temperatura en el rango 180-260 °C. En el caso de la xilosa y de la arabinosa se obtiene un máximo a 240 °C. Por otro lado, la glucosa presenta una tendencia ascendente en todo el rango de temperatura; sin embargo, las producciones a 240 y 260 °C son similares, por lo que se selecciona 240 °C como temperatura óptima de operación.

El efecto de la presión es menos importante. Un incremento de la presión de operación de 50 a 100 bar apenas mejora la producción de ácido láctico, por lo que se concluye que es suficiente con operar a una presión suficiente como para tener agua en estado líquido. Respecto a la influencia de la atmósfera, el uso de CO₂ en procesos hidrotermales promueve un entorno reactivo ácido mejorado, debido a la solubilidad parcial del CO₂ en agua, lo que mejora la producción de oligosacáridos y monosacáridos, a partir de los grupos de polisacáridos que se encuentran en la biomasa. Sin embargo, para los monosacáridos estudiados, la presencia de CO₂ no presenta una mejora considerable en la producción de ácido láctico. Probablemente esa mejora se observará cuando se parta directamente de los restos de biomasa en vez de los azúcares simples.

La Figura 2 muestra el estudio cinético de la operación a 240 °C en atmósfera inerte y a 50 bar de presión para una disolución de xilosa e iterbio como catalizador. Durante el calentamiento se forma xilulosa, pero rápidamente su producción disminuye y el ácido láctico es el producto mayoritario. Se observa una relativa degradación del ácido láctico producido con el tiempo, obteniéndose la mayor producción en los primeros minutos isotermos (≈ 10 min), una vez alcanzada la temperatura de operación (240 °C). Esto demuestra que se puede obtener cantidades razonables de ácido láctico en cortos periodos de operación.

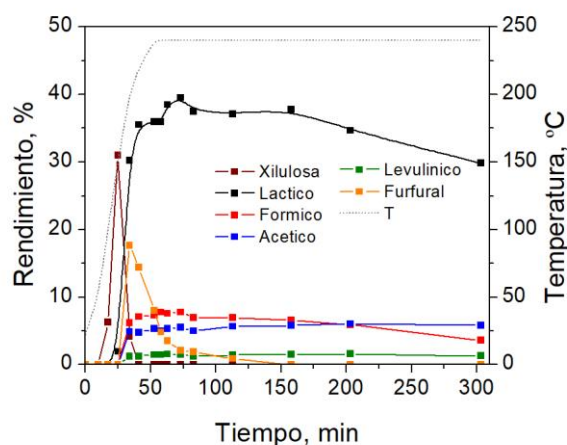


Figura 2. Distribución de productos con el tiempo de operación a 240 °C en atmósfera inerte y 50 bar. Disolución de partida: xilosa (0,05M) Yb³⁺ (0,005M).

4. Conclusiones

Los catalizadores ácidos Yb³⁺, Er³⁺ y Ce³⁺ son altamente activos y selectivos para la producción de ácido láctico a partir de azúcares derivados de biomasa. Específicamente, Yb³⁺ presenta la mayor producción y se demuestra la posibilidad de producir cantidades razonables de ácido láctico en periodos cortos de operación. La temperatura de operación presenta una notable influencia en la producción, resultando 240 °C como temperatura óptima. La presión y el medio de reacción influyen ligeramente en la producción de ácido láctico.

Agradecimientos:

Este trabajo está financiado por AEI [PID2019-104950RB-I00, PID2020-116716RJ-I00, TED2021-129311B-I00, PDC2022-133443-I00] y JCyL-ERDF [BU050P20]. ABL quiere agradecer la ayuda Margarita Salas [MARSA22/03] a la UPV/EHU.

Referencias:

[1] Li, S., Deng, W., Li, Y., Zhang, Q. & Wang, Y. J. Energy Chem. 2019, 32, 138–151

PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO Y NANOTUBOS DE CARBONO EN EL CRAQUEO DE LOS GASES DE PIRÓLISIS DE UNA MEZCLA DE PLÁSTICOS CON CATALIZADORES BASADOS EN NÍQUEL Y SEPIOLITA

R. Moreno-Mazuecos, R.R. Solís, G. Blázquez, A. Pérez, M.J. Muñoz-Batista, M.A. Martín-Lara, M. Calero

*Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Granada. Avda. Fuentenueva s/n 18071 Granada
rafarsolis@ugr.es*

El reciclado químico de plásticos se ha postulado como una alternativa competitiva de revalorización destinada al aprovechamiento de la fracción de rechazo de plásticos cuyo reciclaje mecánico o físico resulta inviable, bien debido a una gestión ineficiente en su recogida y separación, o bien por la complejidad de los polímeros y/o aditivos añadidos.

Dentro de las opciones de reciclaje químico, el aprovechamiento energético mediante pirólisis permite la transformación de la estructura polimérica por ruptura térmica en compuestos más ligeros, conduciendo a dos fases combustibles, una líquida u *oil* y otra gaseosa. También se genera un residuo sólido carbonoso conocido como *char* que puede aprovecharse en la fabricación de carbones activados.

En este trabajo se ha llevado a cabo el estudio del proceso de pirólisis orientado hacia la formación de gases mediante el uso de catalizadores que fomenten la ruptura de los compuestos intermedios recogidos habitualmente en la fracción *oil*. Se realizó la pirólisis en atmósfera de N₂ (100 mL min⁻¹) en dos reactores tubulares conectados en serie. En un primer reactor se llevó a cabo la pirólisis a 500°C de una mezcla de plásticos (polipropileno, poliestireno de alto impacto y expandido y film de polietileno). Los gases resultantes del proceso de pirólisis del primer reactor, en lugar de enfriarlos para recoger la fracción *oil*, se hicieron pasar por un segundo reactor pirolítico en el que se dispuso un lecho catalítico con el fin de fomentar el craqueo de aquellas fracciones más pesadas. El efecto de la temperatura en este segundo reactor se estudió a 700°C y 800°C. Finalmente, los gases se enfriaron y se analizó su composición mediante cromatografía de gases con detección de conductividad térmica, expresando los resultados en % en volumen, en base libre de N₂. El proceso se completó durante 90 min.

Para el proceso de craqueo catalítico se utilizó un catalizador basado en sepiolita como soporte y óxido de Ni como fase activa. La sepiolita se calcinó a 900°C (S) con el fin de estabilizarla a las temperaturas del proceso de craqueo pirocatalítico (700-800°C). Después, se sometió a un proceso de acidificación con HNO₃. Una vez lavada y secada (SA), se impregnó con una determinada cantidad de Ni(NO₃)₂·6H₂O, para dejar en el catalizador resultante un 1% y 5% de Ni. Finalmente, el soporte impregnado con el precursor metálico se sometió a calcinación a 600°C durante 1 h. El catalizador obtenido se denominó SA-xNi, donde x es el porcentaje de Ni.

En la Figura 1 se muestra la composición media de los gases de pirólisis finales en base libre de N₂ en dos grandes bloques diferenciados por la relación másica char-catalizador a dos temperaturas diferentes. La temperatura ejerce un efecto positivo en el proceso de craqueo, deducible de la proporción de H₂ obtenida en el ensayo ‘blanco’ o ausencia de catalizador a 700°C vs. 800°C. Con una relación plástico-catalizador 1:1, la presencia de sepiolita condujo a un aumento en la proporción de H₂, y la adición de Ni tuvo también un efecto positivo, aunque limitado. El efecto catalítico fue más pronunciado al trabajar con una relación plástico-catalizador 1:2, especialmente a 800°C, donde la presencia de Ni aumentó considerablemente la proporción de H₂ al comparar el blanco (11%), sepiolita (14%) y sepiolita con un 5% de Ni (21%). Esta mayor contribución de H₂ en el gas craqueado se

realizó en detrimento del etano y metano, favoreciendo la formación de coque, depositado sobre el catalizador.

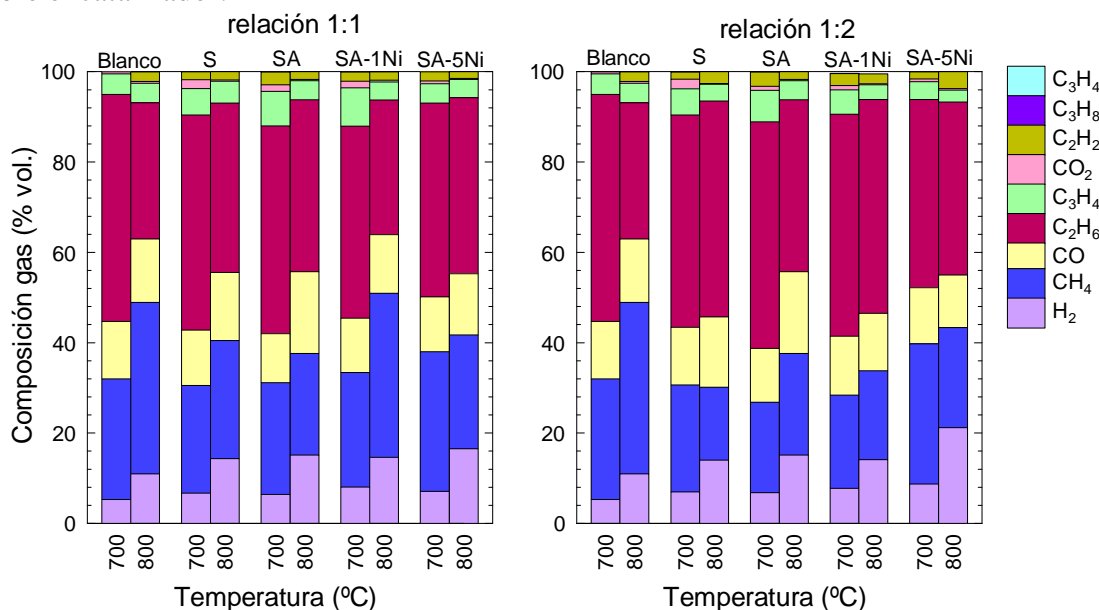


Figura 1. Composición del gas de pirolisis (base libre de N₂) con los distintos catalizadores utilizados. Influencia de la relación masa plásticos: masa catalizador a 700°C y 800°C.

El catalizador recuperado se analizó mediante microscopía electrónica de transmisión para estudiar la formación de nanotubos de carbono debido al coque depositado sobre el catalizador. La Figura 2 muestra los nanotubos formados al utilizar sepiolita y sepiolita con 5% de Ni. En el caso del catalizador con Ni se apreciaron nanotubos más largos unidos en aglomerados más compactos.

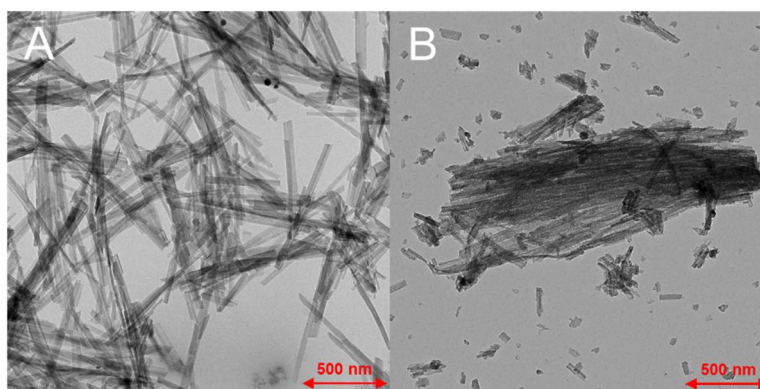


Figura 2. Nanotubos producidos a 800°C con relación plásticos:catalizador 1:2 con S (A) y SA-5Ni (B)

El proceso de craqueo pirocatalítico con catalizadores basados en un soporte económico como la sepiolita y Ni como fase activa condujo a una mayor producción de H₂ y coque en forma de nanotubos de carbono, aprovechándose fracciones de hidrocarburos intermedios cuyo uso como combustibles líquidos puede ser más complejo gestionar debido a los estándares de calidad requeridos.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado por FEDER/Junta de Andalucía-Consejería de Transformación Económica, Industria, Conocimiento y Universidades (B-RNM-78-UGR20).

EFFECTO DE LA ESTRUCTURA CRISTALINA DE MATERIALES BASADOS EN MnO_2 PARA LA PRODUCCIÓN DE ÁCIDO FÓRMICO

D. Álvarez, M.I. Domínguez, M. Martínez, S. Ivanova, M.A. Centeno

*Instituto de Ciencias de Materiales de Sevilla, Centro mixto CSIC- Universidad de Sevilla, Avda. Américo Vespucio 49, 41092 Sevilla, España
debora.alvarez@icmse.csic.es*

En los últimos años, el hidrógeno se ha consolidado como uno de los vectores energéticos más prometedores para un futuro más sostenible debido a su alta densidad energética y a su combustión limpia. Sin embargo, su utilización está limitada por la dificultad y el coste de su almacenamiento y transporte. Es por esto que el ácido fórmico es uno de los mejores candidatos como portador de hidrógeno, ya que puede ser producido a partir de residuos de la biomasa. En base a esto, se estudió la efectividad de distintos óxidos de manganeso para la producción de ácido fórmico utilizando glucosa como molécula modelo de la biomasa.

Para este estudio, se sintetizaron exitosamente seis estructuras cristalinas basadas en MnO_2 a partir de distintos métodos sol-gel e hidrotermales y fueron caracterizados mediante DRX, SEM, TGA, XPS, H_2 -TPR y fisiorción. La reacción de oxidación de glucosa se llevó a cabo en medio acuoso en un reactor presurizado a 30 bar de O_2 , a 150 °C durante 150 minutos. Todos los catalizadores lograron producir ácido fórmico como producto principal en medio líquido. Sin embargo, también se obtuvieron como productos secundarios fructosa, procedente de la isomerización de glucosa, y ácido láctico, el cual puede producirse a partir de glucosa debido a la alta temperatura de reacción.

Aunque la caracterización realizada muestra diferencias estructurales y morfológicas entre los catalizadores, la actividad catalítica no se puede relacionar con estos resultados. Sin embargo, parece que la presencia de potasio juega un papel importante en términos de

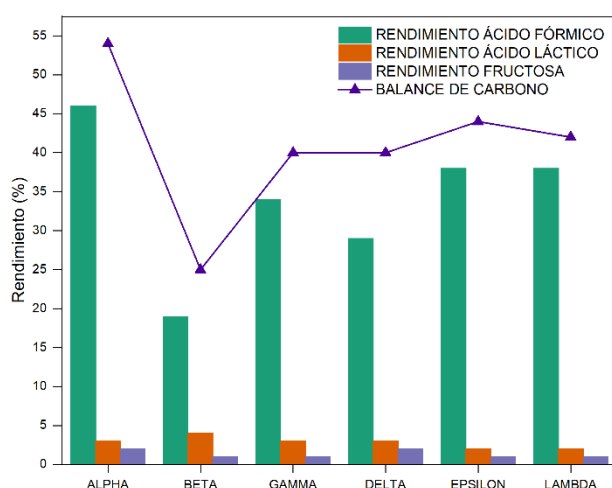


Figura 1. Resultados de actividad catalítica para la serie de óxidos de manganeso

Entre todos los catalizadores destacó la actividad de la estructura alpha (tipo criptomelano) la cuál fue capaz de producir hasta un 46 % de rendimiento de ácido fórmico. Por el contrario, la estructura beta, únicamente produjo un 19 %. La mayor actividad de la estructura criptomelano podría relacionarse con los resultados de H_2 -TPR, que muestra que la mayor reducibilidad de este óxido puede estar asociada a la inserción de cationes K^+ en la estructura, lo que genera una mayor concentración de cationes Mn^{3+} y favorece el intercambio del par redox Mn^{4+} , Mn^{3+} .

Agradecimientos

La financiación con la que se llevó a cabo este estudio fue otorgada por el Ministerio Español de Ciencia e Innovación. (MCIN/AEI/10.13039/501100011033/ FEDER una manera de hacer Europa), Proyecto PID2020-113809RB-C32.

CONVERSIÓN SELECTIVA DE AZÚCARES EN LACTATO DE METILO CON CATALIZADORES NANOESTRUCTURADOS DESLAMINADOS

**Ó. de la Iglesia^{1,2}, M. Navarro³, B. Murillo^{2,4}, B. Zornoza^{2,4}, C. Rubio^{2,4},
C. Téllez^{2,4}, J. Coronas^{2,4}**

¹ Centro Universitario de la Defensa Zaragoza, Academia General Militar, 50.090 Zaragoza, España.

² Instituto de Nanociencia y Materiales de Aragón (INMA), CSIC-Universidad de Zaragoza, 50018 Zaragoza, España.

³ Laboratorio de Microscopías Avanzadas (LMA), Universidad de Zaragoza, 50018 Zaragoza, España.

⁴ Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medioambiente, Universidad de Zaragoza, 50018 Zaragoza, España.

oiglesia@unizar.es

La elevada demanda mundial de energía y productos químicos, junto con la incertidumbre sobre las reservas de combustibles fósiles han generado un creciente interés por obtener diferentes productos a partir de biomasa, que en muchos casos procede de residuos. Como consecuencia, la transformación de azúcares en ácido láctico y sus derivados ha llamado la atención de muchos investigadores en los últimos años. El ácido láctico es una molécula plataforma con una gran variedad de aplicaciones en la industria química, farmacéutica, cosmética y alimentaria [1]. Además, el ácido láctico se utiliza para la producción de ácido poliláctico (PLA), que es un polímero biodegradable y biocompatible, reduciendo por tanto su impacto medioambiental [2].

El método más utilizado a nivel industrial para la producción de ácido láctico es la fermentación de carbohidratos. Sin embargo, esta ruta bioquímica presenta algunos inconvenientes como el coste de los reactivos, la generación de residuos de yeso en la etapa de neutralización y las bajas productividades volumétricas [3]. La conversión catalítica es una candidata adecuada para poder superar estos problemas, especialmente con catalizadores heterogéneos, que son preferibles a los homogéneos debido a su fácil manejo, y a su sencilla elaboración y reutilización. Por otro lado, la purificación del ácido láctico a partir de soluciones acuosas implica la esterificación del ácido láctico con un alcohol para obtener el lactato de alquilo correspondiente, seguida de una destilación y una última etapa de hidrólisis. Por lo tanto, llevar a cabo la reacción en un medio alcohólico para obtener el alquil lactato correspondiente facilita el proceso de purificación.

En los últimos años, nuestro grupo de investigación ha llevado a cabo la transformación catalítica de azúcares a lactato de metilo con resultados prometedores mediante el uso de varios catalizadores. Nuestros primeros trabajos se basaron en el material mesoporoso Sn-MCM-41 [4] y en el compuesto metal-orgánico (MOF, de *Metal Organic Framework*) con zinc ZIF-8 [5]. También se probaron otros catalizadores como los carboxilatos basados en estaño UZAR-S10 y MIP-177-LT 36 [6], así como el Sn-In-MCM-41 mesoporoso [7]. En este último se consiguió un rendimiento hacia lactato de metilo del 73,9 % para la conversión de sacarosa y del 69,4 % para la de glucosa, confirmando que la catálisis heterogénea es una plausible vía para la conversión de azúcares en ácido láctico y sus derivados. Más recientemente se ha investigado la obtención materiales deslaminados como el estañosilicato UZAR-S4 y el compuesto metal-orgánico ZIF-7, así como su aplicación como catalizador a esta reacción, puesto que la deslaminación permite incrementar la accesibilidad de los reactantes a los centros activos del catalizador, mejorando sus prestaciones [8].

Los catalizadores se sintetizaron y caracterizaron en profundidad mediante diversas técnicas, como difracción de rayos X, análisis termogravimétricos, microscopía electrónica e isotermas de adsorción, entre otras. Los ensayos catalíticos se llevaron a cabo en un reactor discontinuo a 160 °C con tiempos de reacción de 24 h. En un ensayo típico se mezclaban 225 mg de sacarosa con 8 g de metanol y 160 mg de catalizador. Además se utilizaron 30 mg de naftaleno como patrón interno. Los productos presentes en el líquido de reacción se determinaron en un cromatógrafo de gases (Agilent 6850) acoplado a un detector de espectrometría de masas Agilent 5975C. Los azúcares se determinaron mediante un método analítico comercial (Sucrose/Fructose/D-Glucose Assay Kit, Megazyme). La absorbancia se midió con un espectrofotómetro UV-vis V-670 Jasco. En la Tabla 1 se muestran los resultados de los ensayos catalíticos realizados con los catalizadores UZAR-S3 y UZAR-S4 (siendo el primero el precursor del deslaminado UZAR-S4). Se puede observar cómo la deslaminación del material produce un claro incremento en el rendimiento hacia lactato de metilo y en la conversión de la sacarosa..

Tabla 1. Resultados catalíticos obtenidos para la conversión de sacarosa a lactato de metilo con los catalizadores UZAR-S3 y UZAR-S4. Los experimentos se realizaron a 160 °C durante 24 h. Los valores medios y las desviaciones corresponden al menos a 2 experimentos.

Catalizador	Rendimiento a lactato de metilo (%)	Rendimiento total (%)	Conversión de azúcar (%)
UZAR-S3	8,0 ± 0.6	13,7	88,8
UZAR-S4	49,9 ± 9,6	63,5	>99,4

Agradecimientos

Proyecto PID2019-104009RB-I00 financiado por MCIN/AEI/10.13039/501100011033 (Agencia Estatal de Investigación (AEI) y MCIN (Ministerio de Ciencia e Innovación)).

Referencias

- [1] F. A. Castillo Martínez, E. M. Balciunas, J. M. Salgado, J. M. Domínguez González, A. Converti, and R. P. de S. Oliveira, *Trends Food Sci. Technol.*, **30** (1), 70–83 (2013).
- [2] M.A. Abdel-Rahman, Y. Tashiro, and K. Sonomoto, *J. Biotechnol.*, **156** (4), 286–301 (2011).
- [3] R. de Clercq, M. Dusselier, and B.F. Sels, *Chem. Sus. Chem.*, **19**, 5012–5040 (2017).
- [4] B. Murillo, A. Sánchez, V. Sebastián, C. Casado-Coterillo, O. de la Iglesia, M.P. López-Ram- de-Viu, C. Téllez, and J. Coronas, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **89** (9), 1344–1350 (2014).
- [5] B. Murillo, B. Zornoza, O. de la Iglesia, C. Téllez, and J. Coronas, *J. Catal.*, **334**, 60–67 (2016).
- [6] B. Murillo, B. Zornoza, O. de la Iglesia, S. Wang, C. Serre, C. Téllez, and J. Coronas, *J. Inorg. Chem.*, 2624–2629 (2019).
- [7] O. de la Iglesia, M. Sarango, M. Munárriz, M. Malankowska, A. Navajas, L.M. Gandía, J. Coronas, and C. Téllez, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **10**, 2868–2880 (2022).
- [8] B. Murillo, O. de la Iglesia, C. Rubio, J. Coronas, and C. Téllez, *Catal. Today*, **362**, 90–96 (2021).

UTILIZACIÓN DE CATALIZADORES DE HIDROTAMIENTO DESACTIVADOS EN REFINERÍA PARA LA HIDROGENACIÓN DE ACEITES DE PIRÓLISIS DE PLÁSTICOS

S. Cañete, L. Faba, S. Ordóñez

*Grupo Catálisis, Reactores y Control (CRC), Dept. Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente.
Universidad de Oviedo. c/ Julián Clavería s/n, 33006 Oviedo, España
sordonez@uniovi.es*

Introducción

La valorización de los residuos de polímeros se ha convertido en un gran desafío tecnológico. Una alternativa técnicamente viable y medioambientalmente preferible a la incineración o el vertido es la pirólisis de estos residuos, obteniendo un aceite que pueda ser una fuente de compuestos químicos para la industria petroquímica. Aunque la composición del aceite depende del residuo, en general está enriquecido en aromáticos, olefinas, aldehídos, parafinas y alcoholes. El carácter insaturado de muchos de estos compuestos genera una elevada tendencia a la polimerización espontánea del aceite, formando gomas que dificultan su procesamiento. Este trabajo propone la hidrogenación termocatalítica como vía de estabilización, reduciendo el contenido en insaturados de dicho aceite y, con ello, facilitando su valorización posterior. Hasta la actualidad, esta posibilidad ha sido abordada para aceite de pirólisis de polímeros específicos (polipropileno, polietileno, etc.), con la finalidad de optimizar las propiedades de ese aceite como combustible. Este trabajo plantea la hidrogenación de aceite de pirólisis de un residuo real, de composición y propiedades heterogéneas, considerando condiciones más suaves que reduzcan costes de operación y eviten reacciones de craqueo, hidrogenando olefinas y aromáticos sin producir la ruptura de las cadenas carbonosas.

Uno de los problemas que se plantea en el refinado de estos aceites derivados de residuos es que la utilización de los catalizadores habituales de hidrogenación, tales como catalizadores de metal precioso soportado, o incluso de hidrotratamiento (sulfuros metálicos) no resulta económicamente viable dado el bajo coste del aceite refinado. Por ello, en este trabajo se plantea la utilización de catalizadores desactivados de hidrotratamiento, procedentes de refinería, como catalizadores para este proceso. Así, el proceso propuesto permitirá la valorización simultánea de dos residuos.

Experimental

Se utilizan muestras reales facilitadas por Neoliquid Advanced Biofuels and Biochemicals. La hidrogenación se produce en un reactor autoclave (0,5 L) presurizado con 20 bar de H₂ (alcanzando 55 bar a 200°C). Los catalizadores usados de refinería han sido facilitados por AGR, gestor autorizado de este tipo de residuos. Las muestras se analizan mediante GC-MS.

Resultados y discusión

El análisis inicial de la composición del aceite indica que los compuestos insaturados suponen un 38% del total, siendo los compuestos mayoritarios el estireno (27%), benceno (B, 11%), tolueno (T, 26%) y etilbenceno (35%). Teniendo en cuenta que la familia BTX es de gran interés para la industria, mientras que el estireno es el principal reactivo que participa en reacciones indeseadas de polimerización, se ha considerado este último como el compuesto principal de seguimiento, buscando su transformación en etilbenceno o etilciclohexano, y evaluando la hidrogenación total en base a la relación H/C de las muestras. Algunos resultados ilustrativos se muestran en la Figura 1. Una prueba en ausencia de catalizador demuestra la inestabilidad térmica del aceite, con una conversión del 22% del

estireno, obteniéndose un aumento en la concentración del etilbenceno correspondiente a menos del 60% del estireno desaparecido. Este resultado, junto con la escasa variación en la ratio H/C sugiere que gran parte polimeriza por la acción de la temperatura (efecto indeseado).

En cuanto a conversión, la reacción con catalizador de hidrotatamiento fresco no presenta gran variación frente al blanco (<30%). Sin embargo, la oligomerización se reduce sensiblemente, con una selectividad hacia etilbenceno del 90%. En términos generales, no representan un incremento significativo del ratio H/C. Los resultados mejoran sensiblemente con los catalizadores usados, a pesar de la importante cantidad de coque superficial que presentan: conversión de estireno de 85,1 y 85,3% (NiMo y CoMo) y una gran correspondencia con la producción de estireno (96 y 87%) que, junto con un ligero aumento del etilciclohexano (0,26 y 0,30%) indican una casi total inhibición de la polimerización. Consecuentemente, aumenta sensiblemente la ratio de hidrogenación (14 y 8,7%). Tras este tratamiento, el etilbenceno presente en la muestra supone un 81%, mientras que el estireno se reduce a <5%.

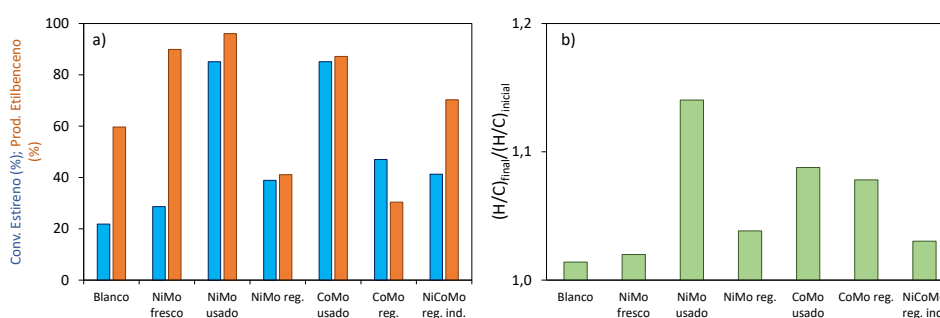


Figura 1. a) Principales resultados tras 5 h de hidrogenación de aceite de pirólisis de plásticos a 200°C (55 bar H₂) en función del catalizador y; b) evolución de la ratio H/C antes y después de reacción.

El análisis de oxidación a temperatura programada (TPO) de los catalizadores usados demuestra la presencia de una cantidad significativa de coque de baja densidad adsorbido sobre la superficie, aspecto que podría reducir la actividad esperada de estos materiales. En base a esto, los materiales se someten a un tratamiento oxidativo de regeneración a 400°C. En ambos casos, al utilizar estos catalizadores, se produce un descenso relativo del 50% en la conversión del estireno, así como una reducción del 60% en la producción de etilbenceno. Consecuentemente, el grado de hidrogenación del aceite es sensiblemente peor (4,7 y 7,8% con NiMo y CoMo regenerados, respectivamente), demostrando una pérdida de actividad muy significativa, y la recuperación de la polimerización térmica como principal efecto.

Estos resultados sugieren un papel muy significativo de los sulfuros superficiales formados durante la activación del catalizador y que se mantienen en el catalizador desactivado. Estos grupos se eliminan durante el tratamiento regenerativo, a pesar de las suaves temperaturas. Esta regeneración produce, además, una reducción en un 15% en la superficie específica, pudiendo afectar también al descenso en la actividad. El análisis de catalizadores incluyó también la mezcla mecánica de ambos catalizadores usados, tras tratamiento térmico a 700°C en la propia empresa (“NiCoMo reg. ind.”). La actividad de este material no es muy elevada (conv. del 40%) pero se alcanza una productividad de etilbenceno mayor de la esperada (70%), sugiriendo un efecto sinérgico de ambos catalizadores en la selectividad del proceso de hidrogenación, a pesar de que este material se encuentra íntegramente en forma oxidada. Estos resultados son un interesante punto de partida para la optimización de las condiciones que faciliten el aprovechamiento del aceite de pirólisis de plásticos mediante procesos catalíticos utilizando materiales residuales del propio sector petroquímico.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado por la Agencia Estatal de Investigación, ref. MCINN-23- CPP2021-008405

PIRÓLISIS CATALÍTICA DE LIGNOCELULOSA EN REGIMEN CONTINUO SOBRE CATALIZADORES n-ZSM-5 Y ZrO₂/n-ZSM-5

M. Pagano¹, H. Hernando¹, J. Cueto¹, I. Moreno^{1,2}, D.P. Serrano^{1,2}

¹Unidad de Procesos Termoquímicos, IMDEA Energía, Av. Ramón de la Sagra, 3, Móstoles, 28935 Madrid

²Grupo de Ingeniería Química y Ambiental, Universidad Rey Juan Carlos, C/ Tulipán, Móstoles, 28933 Madrid

Maurizio.pagano@imdea.org

La pirólisis es una opción viable para la valorización de residuos lignocelulósicos como son los de origen agrícola y forestal. Uno de los productos de interés de la pirólisis es la fracción líquida (bio-oil) que presenta un gran potencial como materia prima para la producción de combustibles líquidos o compuestos químicos de interés industrial. Para ello, el bio-oil de pirólisis debe someterse a procesos catalíticos que permitan mejorar su calidad mediante reacciones de desoxigenación, ciclización y aromatización. Este proceso se denomina pirólisis catalítica. En este sentido, las zeolitas son materiales prometedores por sus propiedades ácidas y texturales, aunque también promueven reacciones de craqueo y formación de coque, reduciendo el rendimiento de bio-oil y la vida útil del catalizador. La incorporación de óxidos metálicos en zeolitas puede generar efectos sinérgicos debido a la formación de nuevos centros ácidos/básicos, mejorando la producción de aromáticos y limitando la desactivación del catalizador (1). No obstante, la mayoría de los estudios realizados sobre los catalizadores zeolíticos se basan en el uso de reactores discontinuos a escala de laboratorio, lo cual impide estudiar la evolución de la actividad del catalizador y extrapolar los resultados para el escalado del proceso.

El presente trabajo investiga la pirólisis catalítica de astillas de roble empleando un reactor continuo de lecho fijo con una duración total de los ensayos de 4 horas. Este reactor posee dos zonas de calefacción, una para la parte térmica (zona superior), donde se descompone la biomasa, y otra para el lecho catalítico (zona inferior). Los catalizadores utilizados han sido una nano-zeolita ZSM-5 comercial pura (n-ZSM-5, [Si/Al]_{MOL}=42) e impregnada con un 10 p/p% de ZrO₂ (ZrO₂/n-ZSM-5). En primer lugar, se llevó a cabo una optimización de la temperatura del lecho catalítico (400-450-500°C), manteniendo una temperatura de la zona térmica a 500°C, usando la zeolita sin impregnar. Posteriormente, en las condiciones óptimas, se comparó el rendimiento, composición molecular del bio-oil y desactivación del catalizador ZrO₂/n-ZSM-5.

Los resultados de caracterización (**Tabla 1**) indican que la deposición de nanopartículas de ZrO₂ sobre la muestra de n-ZSM-5 incrementa la concentración de centros ácidos de Lewis, sin afectar significativamente a la concentración de centros de Brønsted del soporte (2).

Tabla 1. Propiedades texturales y acidez superficial de los catalizadores.

Catalizador	ZrO ₂ (wt%)	S _{BET} (m ² /g)	S _{MES+EXT} (m ² /g)	S _{MIC} (m ² /g)	V _{TOTAL} (cm ³ /g)	C _{BRÖNSTED} (mmol/g)	C _{LEWIS} (mmol/g)
n-ZSM-5	---	445	133	312	0.51	0.134	0.061
ZrO ₂ /n-ZSM-5	9.2	413	100	313	0.42	0.128	0.100

Como se observa en la **Figura 1-A**, el uso de la n-ZSM-5 favorece la producción de hidrocarburos aromáticos (AR) y fenoles (O-AR) en lugar de azúcares (SUG), furanos (FUR), ácidos carboxílicos (AC), cetonas y éteres (KET & ETH) (2, 3). El catalizador de n-ZSM-5 también reduce el rendimiento global del bio-oil, favoreciendo la producción de gases y agua, disminuyendo principalmente la fracción más pesada (no detectable por

análisis GC/MS). El rendimiento de los compuestos aromáticos es máximo a 450°C, debido a un balance entre la velocidad de producción de aromáticos, principalmente xileno, y la extensión de reacciones de craqueo secundario. Por otro lado, cuando la temperatura es mayor de 400°C, disminuye la generación de ácido carboxílicos (fundamentalmente ácido acético). Asimismo, disminuye la producción de los O-AR más sustituidos, como guaiacoles, siringoles y fenil cetonas (PHK), en favor de la generación de cresoles (CR) (**Figura 1-B**).

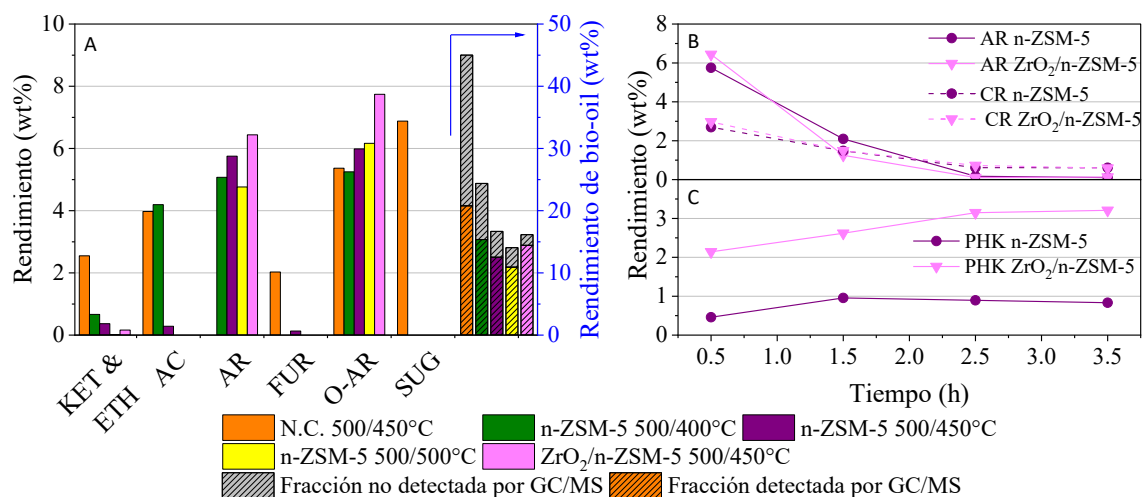


Figura 1. Análisis molecular del bio-oil de la primera hora de reacción, analizado por GC/MS. (A). Evolución en el tiempo de los compuestos aromáticos (B), cresoles (B) y fenil cetonas del bio-oil (C).

El uso de ZrO₂/n-ZSM-5 no tiene efectos sobre el rendimiento global de bio-oil respecto a la n-ZSM-5. Sin embargo, se produce un líquido más concentrado en AR y sobre todo en O-AR (**Figura 1-A**). La mayor generación de O-AR se debe principalmente a la formación de fenil cetonas (**Figura 1-C**), mientras que el rendimiento de los CR no se ve afectado. Aunque el catalizador ZrO₂/n-ZSM-5 es más activo durante la primera hora de reacción, no se aprecian mejoras en términos de vida útil del catalizador, perdiendo la capacidad de producir aromáticos en dos horas (**Figura 1-C**). La formación de coque sobre las zeolitas se atribuye a la formación de fenoles y la presencia de oligómeros fenólicos (4), por esto el desplazamiento de la selectividad hacia la producción de O-AR puede tener un efecto clave en la desactivación del catalizador ZrO₂/n-ZSM-5.

En conclusión, aunque la rápida desactivación del catalizador hace necesario el uso de un tipo diferente de reactor a escala industrial, como el lecho fluidizado, el empleo de este sistema en continuo permite recopilar información muy útil sobre la evolución de la actividad del catalizador en procesos de pirolisis catalítica. Al impregnar ZrO₂ en la zeolita se introducen nuevos centros de Lewis, que incrementan un 10% el rendimiento de los AR en la primera hora, mientras que el rendimiento de los O-AR, especialmente fenil cetonas, es un 30% mayor durante toda la duración del ensayo.

Bibliografía

1. Y. Wu, H. Wang, J. Peng, M. Ding, *Catal. Today*. **408**, 92–110 (2023).
2. H. Hernando *et al.*, *Green Chem.* **20**, 3499–3511 (2018).
3. Y. Zhang *et al.*, *Green Chem.* **20**, 3346–3358 (2018).
4. A. Saraeian, M. W. Nolte, B. H. Shanks, *Renew. Sustain. Energy Rev.* **104**, 262–280 (2019).

Agradecimientos

Los autores agradecen el Ministerio de Ciencia e Innovación por financiar el proyecto ADBIOCAP, y la Comunidad de Madrid y el fondo europeo Fund-FEDER por financiar el proyecto HUB MADRID+CIRCULAR.

ONE-POT SOLVOTHERMAL TRANSFORMATION OF ALGINIC ACID INTO HIGH-ADDED VALUE FURAN-DERIVED MOLECULES

G. Rodríguez Carballo¹, M. González Moreno¹, J. M. Mérida Robles¹, C. García Sancho¹, R. Moreno Tost¹, P.J. Maireles Torres¹

¹ Universidad de Málaga, Departamento de Química Inorgánica, Cristalografía y Mineralogía, (Unidad Asociada al ICP-CSIC), Facultad de Ciencias, Campus de Teatinos, 29071 Málaga, Spain
gabrielarc@uma.es

Introduction

Invasive brown macroalgae, such as *Rugulopteryx* *genus*, are a concerning environmental problem in many Mediterranean coasts. As a result of the decrease of the temperature of Mediterranean Sea currents, these species coming from East Asia are starting to proliferate along the coasts, endangering endemic marine habitats. Thus, as these algae need to be removed from the coastline, they have become a residue that can be treated and valorized.¹

Macroalgae are, in general, cellulose-rich biomass, thus this structure can be broken down into its monomers prior to its dehydration into furan-derived chemicals. In brown macroalgae, particularly, alginic acid is a very abundant polymer. Alginic acid is a linear polysaccharide composed of D-mannuronic acid and L-guluronic acid. These monosaccharides are susceptible to evolve into their corresponding lactones and undergo dehydration into furfural following a mechanism mediated by an acidic media (Figure 1).²

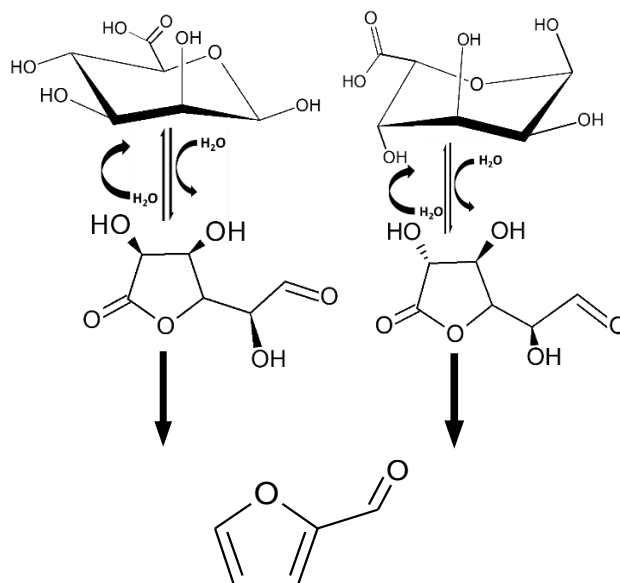


Figure 1. Mechanism of the dehydration reaction of both mannuronic and guluronic acid.

The aim of this work is the optimization of the hydrolysis of alginic acid and the subsequent dehydration of its monomers using heterogeneous acid catalysis to promote it.

Experimental

A 30 mg of commercial alginic acid (Sigma-Aldrich) was added into a 15 mL glass-lined reactor along with different relations of acid catalysts (a mesoporous silica, HMS-Zr and acid cationic exchange resins like Purolite-CT275DR and Purolite-CT269DR) and solvents (GVL, THF, Toluene and MIBK) following a solvothermal procedure. The reaction was kept at a certain temperature under autogenous pressure for a certain reaction time. After the reaction had concluded, the catalysts were recovered and recycled.

The was analyzed by means of HPLC instrument (JASCO) equipped with an autoinjector (AS-2055) which injects 6 μL of the sample in a Phenomenex Rezex ROA-Organic Acid H^+ (8%) (300 x 7.8 mm) column inside the heating unit at 40 $^{\circ}\text{C}$.

Catalytic results

Several temperatures, solvents, reaction times and catalysts were studied. Water was first put to the test as solvent using HMS-Zr as catalyst. Different temperatures were assayed and the best yield results were obtained at 180 $^{\circ}\text{C}$ at 1h reaction time. However, lower temperatures allowed us to confirm that the mechanism proceeded through a lactone intermediate, as lactones appear at around 50 min of retention time. In order to improve the furfural transformation, several organic-aqueous cosolvent systems were tested. Out of THF- H_2O , MIBK- H_2O , Toluene- H_2O and GVL- H_2O , MIBK- H_2O proved to attain the highest furfural yields (**Figure 2A**). Having optimize the temperature and the reaction medium, a variety of catalysts were then studied. The best catalytic performance was obtained when the temperature was set at 180 $^{\circ}\text{C}$ in biphasic MIBK- H_2O reaction medium and using cationic exchange resins as acid catalysts such as Purolite-CT269DR and CT275DR, obtaining a 58% and a 61% furfural yield, respectively (**Figure 2B**).

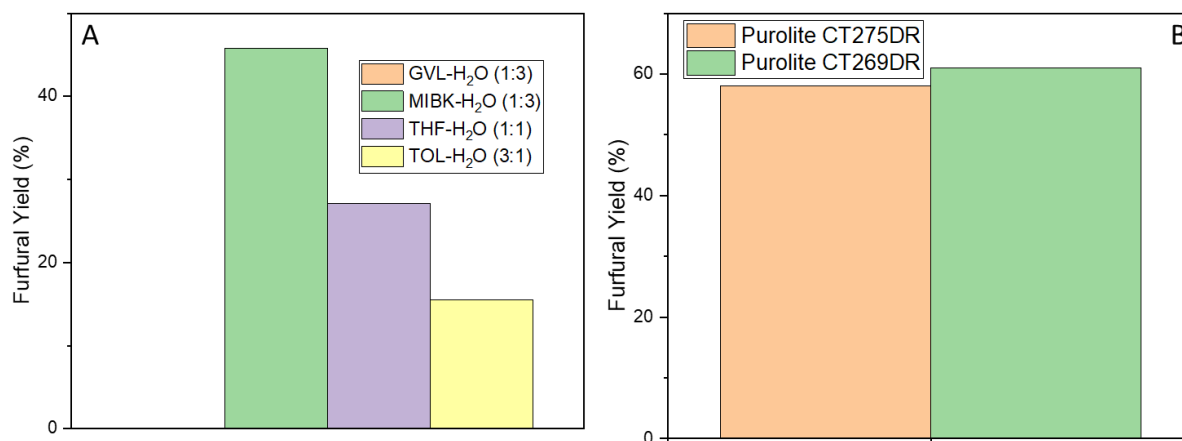


Figure 2. Furfural yields in different co-solvent systems (Alginic acid 1% (wt/v), 30 mg HMS-Zr, 180 $^{\circ}\text{C}$, 1h) (A); Furfural yields obtained using acid resins as catalysts (Alginic acid 1% (wt/v), 30 mg catalyst, 180 $^{\circ}\text{C}$, MIBK- H_2O (1:3) 1h) (B).

References

- ¹AGABO-GARCÍA, Cristina, ROMERO-GARCÍA, Luis I., ÁLVAREZ-GALLEGO, Carlos J. and BLANDINO, Ana, 2023. Valorisation of the invasive alga *Rugulopteryx okamuræ* through the production of monomeric sugars. *Applied microbiology and biotechnology*. 2023. Vol. 107, no. 5–6, p. 1971–1982. DOI 10.1007/s00253-023-12402-w.
- ² PARK, Geonu, JEON, Wonjin, BAN, Chunghyeon, WOO, Hee Chul and KIM, Do Heui, 2016. Direct catalytic conversion of brown seaweed-derived alginic acid to furfural using 12-tungstophosphoric acid catalyst in tetrahydrofuran/water co-solvent. *Energy conversion and management*. 2016. Vol. 118, p. 135–141. DOI 10.1016/j.enconman.2016.03.091.

Acknowledgments

The authors are grateful for financial support from Spanish Ministry of Science and Innovation (PID2021-122736OB-C42) and FEDER (European Union) funds (PID2021-122736OB-C42, P20-00375, UMA20-FEDERJA88).

IS WATER ASSISTED HDO A VIABLE ROUTE FOR BIOFUEL PRODUCTION? USING RU-BASED CATALYSTS AND MODEL COMPOUNDS AS CASE OF STUDY

S. Carrasco-Ruiz, S. Parrilla-Lahoz, A. Penkova, J.A Odriozola, J.L. Santos, T. R. Reina, L. Pastor-Perez

*Inorganic Chemistry Department and Materials Science Institute, University of Seville-CSIC, 41092, Seville, Spain
scarrasco1@us.es*

Biofuels upgrading is emerging as a topic of great interest in view of the gradual depletion of fossil fuels and the pursuit of renewable energy sources to mitigate global warming. Hydrodeoxygenation (HDO) is a key reaction in the upgrading of bio-oil to produce hydrocarbon fuels or high-value chemicals. Oxygen removal in bio-oil increases its calorific value, improve thermal and chemical stability, reduce corrosiveness, etc., making the upgraded bio-oil suitable as a fuel or blending fuel [1]. However, the dependence of high-pressure hydrogen is a serious disadvantage, as it is an expensive resource whose use also poses safety concerns. In this scenario, we propose a pioneering route for model biomass compounds via H₂-free HDO [2,3] (Figure 1).

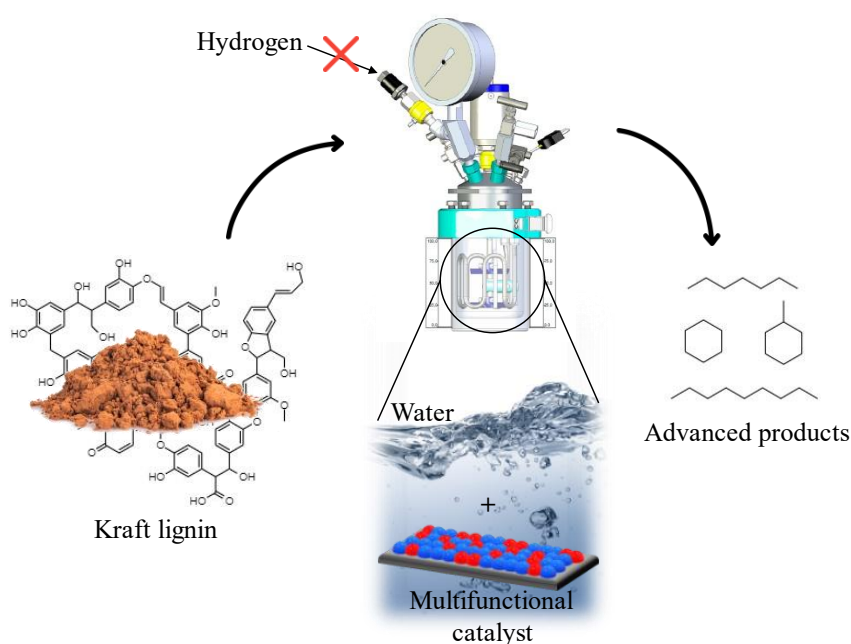


Figure 1. H₂-free HDO process diagram.

Herein, we have developed multifunctional catalysts based on Ru and ceria supported on carbon that are able to conduct the hydrodeoxygenation reaction using water as hydrogen source. For this purpose, these catalysts were studied in a batch reactor using guaiacol as a reagent, as it is a monomer of the lignin with two different types of oxygenated groups. Likewise, an exhaustive characterisation study of the prepared materials was carried out (XRD, H₂-TPR, XPS, SEM, TEM).

We found that cerium oxide improves ruthenium metallic dispersion, and we observed a smaller Ru particle size compared to the monometallic catalyst (Figure 2). In addition, cerium oxide improved the overall redox properties of the multicomponent system leading to enhanced catalytic performance.

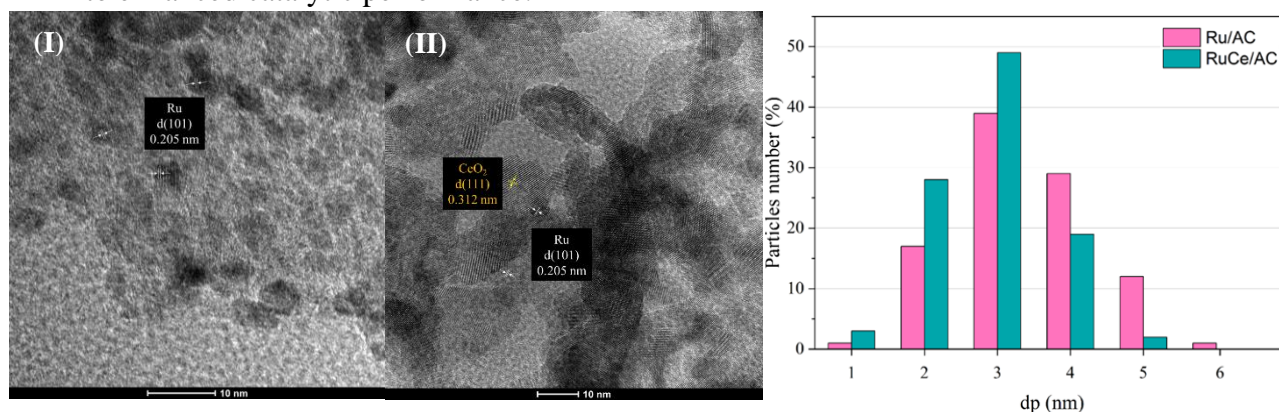


Figure 2. Selected HR-TEM micrographs of both calcined samples: (I) Ru/AC; (II) RuCe/AC, and Ru particle size distribution.

Furthermore, compared to the experiment without catalyst, the conversion of guaiacol was doubled, and the production of phenol was observed as the most advanced product (Figure 3). Along with the successful catalytic formulation we identify 300 °C as the optimal temperature validating the H₂-free HDO route for bio-compounds upgrading.

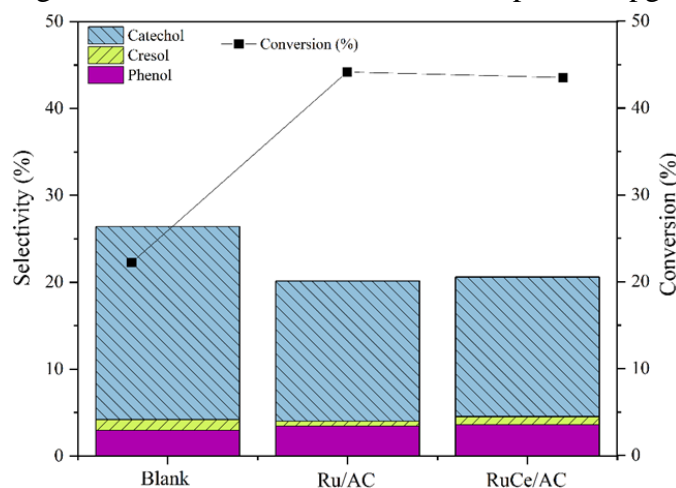


Figure 3. Conversion at 300 °C during 4 hours over Ru/AC and RuCe/AC.

Overall, this work showcases the key role played by heterogeneous catalysis within biofuels upgrading technologies to make the transition to a fossil fuel-free era a reality.

Acknowledgments

Authors would like to acknowledge financial support from grants PID2019-108502RJ-I00 and IJC2019-040560-I, both funded by MCIN/AEI/10.13039/501100011033 and by ESF Investing in your future. This research was also partially funded by the Junta de Andalucía PAIDI2020 programme through the CLEVER-BIO project P20_00667 and NICER-BIOFUELS project PLEC2021-008086 sponsored by MCIN/AEI/10.13039/501100011033 Next Generation Europe. S. Carrasco would also like to acknowledge Spanish Ministry of Science for his FPU grant (FPU21/04873).

References

- [1] E. Santillan-Jimenez, M. Crocker, *J Chem Technol Biotechnol* 87 (2012) 1041–1050.
- [2] W. Jin, L. Pastor-Pérez, D.K. Shen, A. Sepúlveda-Escribano, S. Gu, T. R. Reina, *ChemCatChem* 11 (2019) 924–960.
- [3] W. Jin, L. Pastor-Pérez, J. Yu, J.A. Odriozola, S. Gu, T.R. Reina, *Curr Opin Green Sustain Chem* 23 (2020) 1–9.

DESARROLLO DE CATALIZADORES ORR A PARTIR DE UN RESIDUO AGROINDUSTRIAL (ALPERUJO) OPTIMOS PARA LA DEGRADACION ELECTRO FENTON DE TETRACICLINA

E. Fajardo-Puerto, A. Elmouwahidi, E. Bailón-García, A.F. Pérez-Cadenas, F. Carrasco-Marín

*Departamento de química inorgánica, laboratorio de adsorción y catálisis, Universidad de Granada, Av. de Fuente Nueva, s/n, 18071 Granada
estherbg@ugr.es*

En la actualidad la presencia de antibióticos en el agua residual ha generado preocupación a nivel mundial debido a la formación de bacterias resistentes a los antibióticos, lo que pone en riesgo la salud pública. Los procesos convencionales para el tratamiento de aguas residuales tales como floculación, coagulación y métodos biológicos, no son completamente eficientes para degradar los antibióticos, debido a la naturaleza propia de los mismos (alta solubilidad, elevada estabilidad y actividad antimicrobiana). Los procesos de oxidación avanzada (POA's) tales como el electro Fenton (EF) resultan adecuados para mineralizar parcial o totalmente este tipo de contaminantes. Sin embargo, una limitante del proceso es la reacción de reducción de oxígeno (ORR) por una ruta de dos electrones ($2 e^-$), la cual genera electro-catalíticamente el peróxido de hidrogeno (H_2O_2), que posteriormente al reaccionar con el catalizador tipo Fenton dará lugar a la formación del radical hidroxilo ($OH\bullet$) encargado de degradar los contaminantes presentes en solución. En este trabajo se obtuvieron carbones activados a partir de un residuo agroindustrial de la fabricación de aceite de olvida (Alperujo), posteriormente fueron dopados con diferentes heteroátomos (S, N, B and P) (etiquetados a partir de aquí como: CK1, CK1S, CK1N, CK1B y CK1P) los cuales se esperaba que mejoraran la actividad catalítica ORR de los carbones activados. El catalizador ORR óptimo fue el dopado con N (CK1N) el cual se acoplo al sistema electro Fenton para la degradación del antibiótico tetraciclina (TC), usando como catalizador Fenton ferrita de cobre ($CuFe_2O_4$), logrando degradar cerca del 80% de TC bajo condiciones óptimas de trabajo (pH natural, $[TC]=45ppm$, 0.6V, 300 min).

Resultados y discusión

La **Figura 1** muestra las curvas de la voltamperometría lineal Swift, número de electrones transferidos y selectividad hacia H_2O_2 de todas las muestras

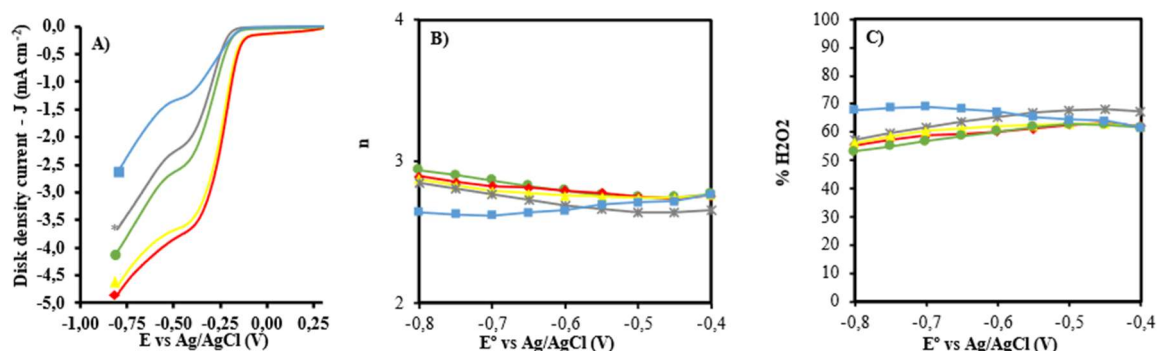


Figura 1. A) LSV curves to 3500 rpm, B) number of electrons transferred and C) selectivity to H_2O_2 of CK1, CK1S, CK1N, CK1B, * CK1P.

Se destaca que el dopaje con los heteroátomos estudiados resulta en una mejora considerable en cuanto a la densidad de corriente, pasando de 5.57 mA cm^{-2} de la muestra original (CK1) a 10.38 en CK1N (siendo el valor más alto), lo que se traduce en una mayor eficiencia electrocatalítica. Por su parte el número de electrones (n) y selectividad no presentan cambios significativos respecto a la muestra original y las dopadas.

En la **Figura 2**, se presenta la caracterización textural y difractograma de rayos X (DRX) de CuFe_2O_4 y su microscopia electrónica de transmitancia. Mientras que la **Figura 3**, muestra las cinéticas de degradación de la tetraciclina con y sin el catalizador Fenton.

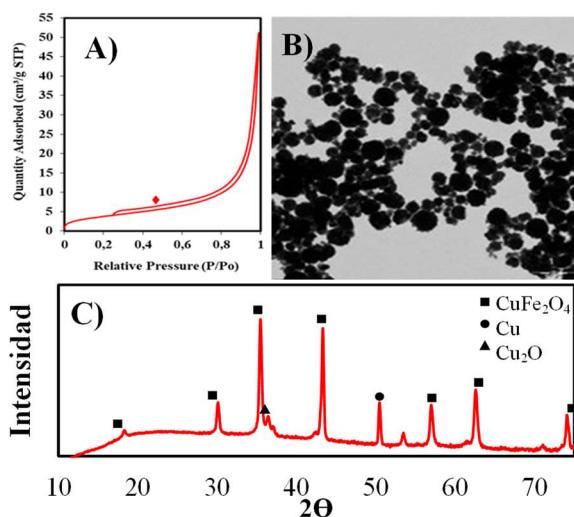


Figura 2. A) Isotermas de adsorción-desorción de N₂, B) TEM y C) DRX.

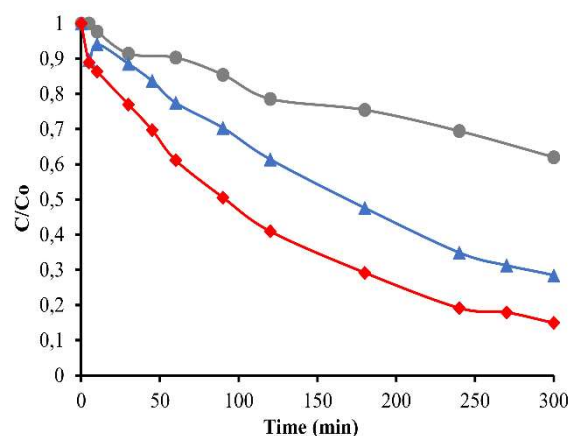


Figura 3. Degradación de TC mediante EF con \blacklozenge CK1N/ CuFe_2O_4 , \blacktriangle CK1N y \bullet sin catalizador

La CuFe_2O_4 presenta una isoterma de N₂ típica de materiales no porosos o macroporosos (tipo II según clasificación de IUPAC) con un ciclo de histéresis H3. Con una estructura esférica de diámetro promedio de 150 nm de acuerdo con lo visto por TEM. Por su parte mediante DRX se evidencian picos asociados a diferentes estados de valencia del cobre, lo que puede resultar en una buena actividad tipo Fenton del material.

Se observó que la máxima degradación fue alcanzada mediante el sistema EF acoplado con ambos catalizadores (CK1N/ CuFe_2O_4), lo cual demuestra un efecto sinérgico entre ambos catalizadores, asociado a la electro-generación y posterior activación del H_2O_2 . Por otra parte, la degradación de TC mediante CK1N muestra una posible actividad bifuncional del catalizador, debida posiblemente por una ruta ORR de 3 electrones en la cual oxígeno molecular se reduce directamente a radical hidroxilo.

Agradecimientos

Proyecto PID2021-127803OB-I00 financiado por MCIN/AEI /10.13039/501100011033/ y por FEDER Una manera de hacer Europa.

CATALIZADORES PARA LA OXIDACIÓN COMPLETA DE ACETONA A PARTIR DEL RECICLAJE DE TWCs AGOTADOS

C. De los Santos¹, H. Vidal², P. Portugau¹, J. Castiglioni¹, N. Di Benedetto³, L. Suescun³, J.M. Gatica²

¹ *Laboratorio de Físicoquímica de Superficies, DETEMA, Universidad de la República, 11800 Montevideo, Uruguay*

² *Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica y Química Inorgánica, Universidad de Cádiz, 11510 Puerto Real, España*

³ *Laboratorio de Cristalografía, DETEMA, Universidad de la República, 11800 Montevideo, Uruguay*
hilario.vidal@uca.es

Los convertidores catalíticos usados en los coches (TWCs) eliminan casi por completo los contaminantes más nocivos que se liberan al medioambiente, pero tienen un tiempo de vida limitado. En general, tras 100000 Km de circulación se desactivan por múltiples razones y es necesario sustituirlos por otros nuevos, lo que crea un residuo que puede ser peligroso por sus componentes que pueden pasar a suelos y aguas naturales. Aunque tras su agotamiento, y mediante procesos no amistosos con el medioambiente, suelen extraerse los metales nobles que contienen por su alto valor, el resto (incluyendo trazas metálicas y óxidos de tierras raras) se descarta a pesar de su potencial no sólo como fase activa sino como promotores en éste u otros usos en catálisis. Es más, la propia estructura monolítica (cordierítica o metálica) podría reutilizarse, tras un adecuado acondicionamiento, como soporte catalítico en otros procesos.

Nuestro grupo de investigación ha publicado estudios recientes acerca de la actividad de catalizadores de MnOx sobre TWC reciclados con resultados prometedores en la eliminación de acetona. Por otro lado, hemos evaluado la actividad catalítica de catalizadores en polvo de óxidos mixtos de $\text{La}_{0.8}\text{A}_{0.2}\text{MnO}_3$ (A = Ca, Sr, Ba), siendo las perovskitas dopadas con Ba y Sr las que dieron mejores resultados a temperaturas relativamente bajas. En la Figura 1.a se muestran los perfiles de actividad catalítica de las mismas. Por ello, en este trabajo se propone la incorporación de perovskitas de manganeso dopadas con Ba y Sr ($\text{La}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{MnO}_3$ y $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$) sobre un TWC reciclado para su uso en la combustión catalítica de acetona.

El proceso optimizado para el reciclado del TWC agotado consistió en un tratamiento químico con ácido cítrico seguido de un tratamiento de calcinación a 750 °C ya que elimina impurezas orgánicas sin alterar las fases cristalinas presentes. Se denomina M al TWC agotado y MR al TWC reciclado.

El recubrimiento de los soportes de TWC reciclado se hizo mediante *washcoating* optimizado en base a la relación entre la cantidad de PVA usado como aditivo y al porcentaje de fase activa presente (0.2), seguido de calcinación a 350 °C. Se denominó LBMnMR a la perovskita dopada con Ba soportada en TWC con una de carga del 12 % p/p y LSMnMR a la perovskita dopada con Sr soportada en TWC con una de carga del 5 % p/p.

En la Figura 1.b se muestran los perfiles catalíticos de los soportes sin fase activa y de los catalizadores soportados. El TWC agotado empleado como soporte mostró actividad, y al

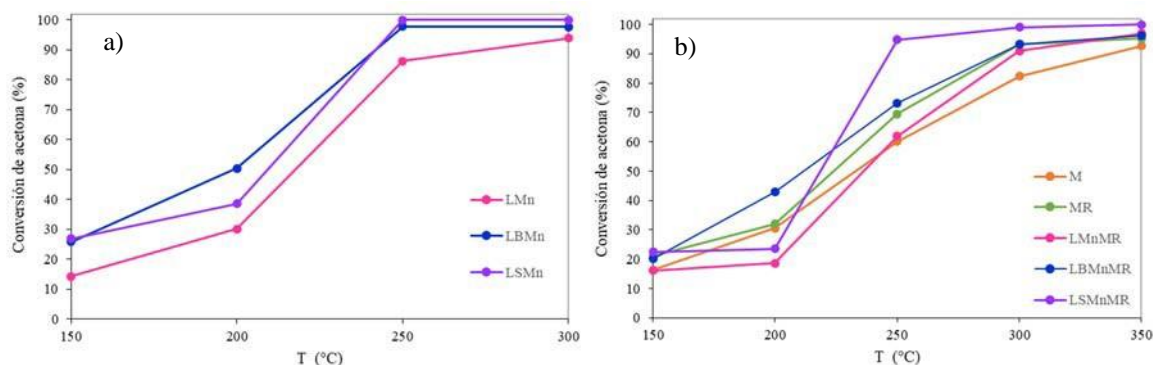


Figura 1. Actividad en la oxidación de acetona de muestras (a) en polvo de $\text{La}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{MnO}_3$ (LBMn), $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ (LSMn) y LaMnO_3 (LMn) y (b) de catalizadores soportados sobre TWCs.

realizarle el proceso de reciclado se volvió levemente más activo. La actividad observada es debida posiblemente a las trazas de metales y óxidos de Ce-Zr remanentes (según datos de caracterización).

La incorporación de la fase activa mejora la actividad catalítica del soporte en el caso de las perovskitas dopadas, particularmente para la muestra LSMnMR a partir de los 200 °C. Esto es así aunque la carga depositada sea mayor para la muestra LBMnMR, lo que sugiere que la dispersión de la fase activa LBMn se ve disminuida con respecto a la obtenida para la fase LSMn soportada. Esto se observa en los resultados de SEM-EDS en los cuales se evidencia que hay zonas en las que no se detecta Ba mientras que en otras se detecta un porcentaje en el entorno del 9%. Adicionalmente es posible que se origine una interacción del soporte con la fase activa que favorezca un cambio en la estructura de LBMn con respecto a la que presentaba sin soportar. Esto conduciría a un efecto en la reactividad, ya que los ensayos realizados en polvo muestran que la actividad catalítica en la oxidación de acetona es similar para los perovskitas dopadas con Sr y Ba. Para estas muestras, el efecto sobre la actividad catalítica de las propiedades texturales no es significativo ya que son muestras macroporosas de escasa área específica.

El uso de soportes monolíticos reciclados de TWCs representa una oportunidad de lograr catalizadores de elevada actividad en la oxidación de acetona con la ventaja de utilizar un residuo que actualmente es considerado peligroso.

Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo financiero de la ANII de Uruguay (Proyecto FCE_e_2018_1-149144) y del Ministerio de Economía y Competitividad de España (Proyecto PID2020-113006-RB-I00) y de la Junta de Andalucía (grupo FQM 110 y proyecto P20-00918).

THE EFFECT OF ZEOLITE FRAMEWORK TOPOLOGY ON METHYL ACETATE ESTER HYDROLYSIS IN THE CONTEXT OF TANDEM KETONIZATION PROCESSES

R. Peláez¹, E. Andrés¹, A. Rielves¹, G. Prieto¹

¹ *ITQ Instituto de Tecnología Química (CSIC-UPV). Avd. de los Naranjos s/n, 46022, Valencia - Spain
prieto@itq.upv.es*

Introduction

Carboxylic ester hydrolysis to obtain the respective carboxylic acid and its alkyl alcohol is an important reaction involved in a wide range of industrial processes, including the production of carboxylic acids as well as pharmaceutical and polymer synthesis processes. It is also critical to transform the high amount of methyl acetate produced as a byproduct during the synthesis of polyvinyl alcohol (PVA) and pure terephthalic acid (PTA), to recycle methanol and acetic acid into the process. In recent years, this reaction has also been found as a key intermediate step in the development of greener technologies for the chemical industry, such as DME/methanol carbonylation reactions to C₂ and C₃ oxygenate compounds [1].

Traditionally, the process involves a liquid-phase reaction catalyzed by homogeneous Brønsted bases or acids, depending on the reaction environment. Acid catalysis is mainly represented by strong mineral acids such as sulfuric acid, hydrochloric acid or hydrogen iodide [2]. Considering the well-known disadvantages associated with homogeneous catalysis, in terms of corrosion and separation/purification costs, heterogeneous Brønsted catalysts have also been studied, including acidic resins, salts of heteropolyacids, and zeolites [3]. Based on their physicochemical properties, zeolites represent one of the most attractive options, due to their higher thermal stability, which enables gas-solid processes, tunable hydrophilicity/phobicity, and favorable balance between activity and cost. This work aims to gain in-depth knowledge on the reaction of methyl acetate hydrolysis with zeolites as solid acid catalysts, particularly to understand the implications of the zeolite framework for the rate and selectivity of the process. The possible integration of the reaction in emerging C₁-to-C₃ tandem catalytic conversion technologies makes it significant to study the performance of the reaction under a syngas atmosphere. Experiments on the tandem process starting from C₁ building units were also performed based on the obtained ester hydrolysis results.

Materials and Methods

The testing setup consists of an isothermal continuous fixed-bed reactor, heated by an annular electric furnace to maintain a constant temperature of 548 K. The operating pressure is set at 20 bar, controlled by a back pressure regulator based on a micrometric servo-controlled needle valve. Catalysts are ground to 200-400 μm before loading and diluted with SiC to improve the overall thermal conductivity of the packed bed. Gas inlets are controlled by respective high-precision mass flow controllers. The liquid is fed to the system in vapor phase by means of a two-stage high-pressure saturator, which allows precise control of the ester vapor concentration introduced by regulating the temperature of the two vessels and the carrier gas flow (N₂).

On-line analysis of the reactor feed and effluent streams is carried out using an Agilent 8890 GC gas chromatograph, equipped with CP Sil 5CB for formaldehyde and CP-Molsieve 5A columns, and TCD and PolyArc-FID detectors.

Results and Discussion

Initial experiments were focused on the study of the methyl acetate hydrolysis reaction over various zeolites with different topologies to assess the effect of framework structure and hydrophilicity on activity, selectivity and stability. Zeolites studied were turned into their H-form from commercial precursors, while nanosized FER was synthesized *ad hoc* in a fluoride medium. Zeolite structures with larger channels ranging from 8 to 12-member ring (MR), and with a wide range of diameters of bulkiest diffusing sphere (BDS), were considered. As shown in Figure 1, H-FER zeolite presents the best compromise between the intrinsic (per Al site) ester hydrolysis and reduced side-production of undesired C₄₊ compounds. Particularly, the nanosized-H-FER reaches 67% selectivity to acetic acid and only 2% to secondary C₄₊ products (< C₄); remaining products being acetone, DME, methanol and CO₂.

Previous works from our research group have showcased a new, direct and gas-phase synthesis of acetone from syngas and its C₁ derivatives [1], in a system that integrates DME carbonylation to methyl acetate on Ag-MOR catalysts, and subsequent self-ketonization of the methyl acetate C₂ intermediate to acetone on Pd/ZrCeO_x catalysts. At the identified optimal conditions, selectivity to acetone (CO₂-free) remained above 50%, with unreacted methyl acetate and some light hydrocarbons as main secondary products. The absence of acetic acid in the final products distribution suggests the methyl acetate hydrolysis as rate-determining for the overall tandem transformation. Based on this, the integration of the nanocrystalline FER zeolite, previously identified as the optimal ester hydrolysis catalyst, with the ketonization catalyst Pd/ZrCeO_x, was considered to promote the hydrolysis of methyl acetate into acetic acid, accelerating the overall C₁-to-acetone tandem process. Results reveal a significant improvement in acetone formation rate even with low zeolite contents in a composite ketonization catalyst configuration (Figure 2). The maximum acetone production rate (4.8 g_{acetone} kg_{cat}⁻¹ h⁻¹) and selectivity of 63% (CO₂-free) were obtained with a composite with a H-FER: Pd/ZrCeO_x mass ratio of 0.13 (Fig. 2b).

The results suppose a remarkable improvement in the effectiveness of the proposed tandem catalytic system to selectively propagate the carbon chain from C₁ to C₃ in a single reaction step, especially promising in the context of greener production routes towards platform chemicals from renewable resources (bio/e-syngas and DME).

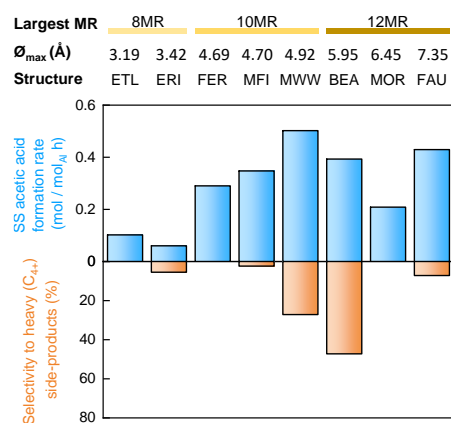


Figure 1. Influence of the zeolite framework on steady-state acetic acid formation rate and selectivity to undesired heavy products in the methyl acetate hydrolysis process. T=548 K, P=20 bar, WHSV=0.9 g_{MA}/g_{cat} h⁻¹, feed MA/CO/H₂/N₂ of 1/19/19/61 (% mol).

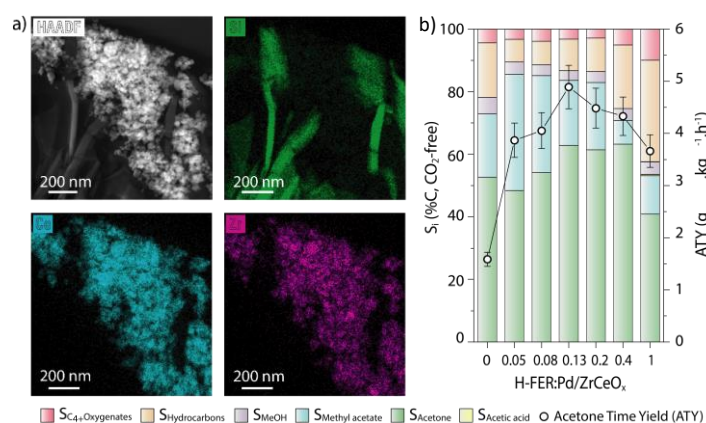


Figure 2. a) STEM-EDS compositional map for the ketonization H-FER: Pd/ZrCeO_x composite functionality: Si (green), Ce (blue) and Zr (pink) and b) Acetone time yield (ATY) and product distribution (%C) for different H-FER: Pd/ZrCeO_x ratios in the ketonization catalyst component, at 36 h TOS. Reaction conditions: T=548 K, P=20 bar, GHVS=400-500 h⁻¹, using a gas mixture of molar composition DME/CO/H₂/Ar of 1/45/45/9 (% mol).

References

- [1] G. Prieto, et al. Acetone Production Process, PCT/ES2021/070931. Priority date: 28-12-2020.
- [2] Y-H. Hsieh, et al. Can. J. Chem. 87 (2009) 539-543.
- [3] Y. Izumi, Catal. Today 33 (1997) 371-409.

PRODUCTION OF ADVANCED BIODIESEL FROM ANIMAL WASTES USING SUPERCRITICAL CONDITIONS

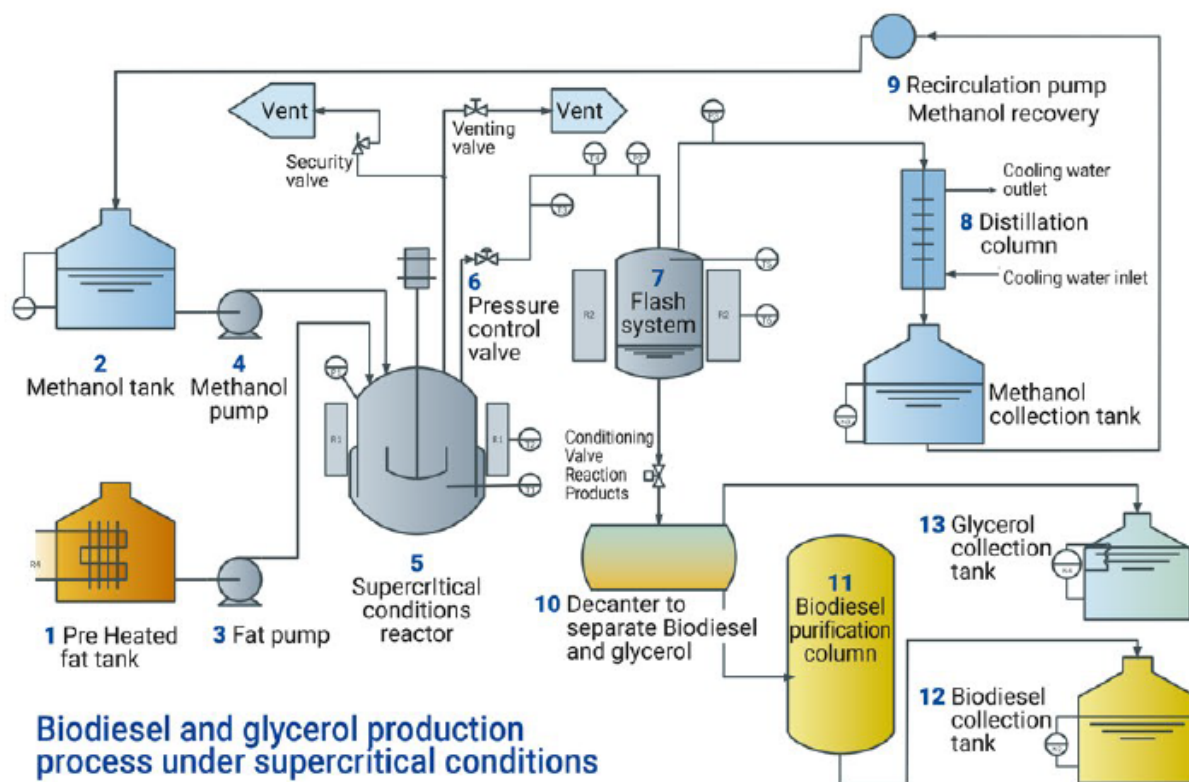
J. Martínez-Triguero*, J.D. Vidal, S. Valencia, A. Chica

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

jomarti@itq.upv.es

Introduction.

The valorization of animal by-products (ABPs) as is the case of animal fats from tanning industry has become of interest since the regulations limit its use in the food chain. The main objective is to demonstrate at pilot plant scale the production of biofuels from animal fat residues. These biofuels will be achieved by transesterification with methanol using supercritical conditions with the use of catalyst, incorporating glycerol derivatives as biodiesel component thus producing technical, environmental, and economic advantages on regard of the traditional process.



The scaling of the pilot plant with which this type of second-generation biofuel will be produced is being carried out in the company ORGANOVAC (Lorca-Murcia) in a Project Life participated by AIJU, CEPESA, ITQ, INESCOP and Universidad de Murcia. The goal is to achieve a production of five tons per year by the end 2023 of two types of fuel: first, biodiesel with glycerol as a byproduct and secondly advanced biodiesel with glycerol with significant minimization of unwanted byproducts. In this way, the manufacturing process

would minimize its environmental impact since the application of this technology could reduce the carbon footprint compared to conventional biodiesel production. In addition to this, there would be an improvement in the quality of the biofuel produced when glycerol derivatives are incorporated into the fuel. In a second line, an enzymatic process has been developed for the recovery of the free amino acids from the proteins that can be used as bio stimulants for agriculture.

Experimental/methodology.

Animal fats will be separated from proteins and processed continuously with methanol in a CSTR reactor at supercritical conditions (400°C, 200bar) using pelletized catalyst. After reaction methanol is separated from the biodiesel as shown in the figure. The separation system uses a flash system, a decanter and a biodiesel purification stripping column fully optimized for energy recovery. The throughput of the pilot plant is around 20 kg biodiesel/day.

Results and discussion.

The supercritical method takes advantage of the homogeneous phase, which improves phase solubility, increasing the reaction rate of the triglycerides and esterification of free fatty acids (FFA). Consequently, this method can process practically any kind of raw materials, such animal fats and waste vegetable oil, which are difficult to process through conventional transesterification reaction. The incorporation of glycerol into the homogeneous liquid product increases the final yield and decreases 80% of the carbon footprint of conventional diesel and 35% of that of first-generation biodiesel. In the line of proteins more than 90% of water have been saved comparing to the existing process.



Acknowledgments

The financial support of the European Union through the project LIFE19 CCM/ES/001189 is acknowledged.

MEJORA DE LA PRODUCCIÓN DE CORRIENTES DE METANO E HIDRÓGENO MEDIANTE GASIFICACIÓN CATALÍTICA DE BIOMASA RESIDUAL

**R. Camacho-Gil¹, C.A. Moreira-Mendoza^{1,2}, S. Molina-Ramírez¹
M. Cortés-Reyes¹, C. Herrera¹, M.A. Larrubia¹, L.J. Alemany¹**

¹Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ciencias, Universidad de Málaga 29071, España.

²Facultad de Ciencias Matemática, Física y Química. Universidad Técnica de Manabí. Ecuador.
rociocamacho@uma.es, lujjo@uma.es

La gasificación de la biomasa es un proceso que se utiliza para producir combustible gaseoso rico en hidrógeno. La biomasa reacciona con un agente gasificante y se obtiene gas de síntesis (CO, CO₂, H₂, CH₄ y N₂), productos no deseados en fase sólida (char-residuo) y la fase líquida condensable (alquitranes).

Se utilizó como biomasa semillas parcialmente desgrasadas de piñón (*Jatropha curcas L.*) y se ha caracterizado mediante análisis elemental (Elemental Analyzer CNS EA3000, Eurovector), proximal (SDT Q600 de T. A. Instrument) y poder calorífico (Parr 6050). Los resultados del análisis proximal fueron de 4.01% humedad, 70.28% volátiles, 23.88% carbono fijo y 1.83% cenizas y, del análisis elemental fueron 49.58% C, 6.78% H, 3.4% N, 0.27% S y 39.97% O y un valor de poder calorífico de 19.68 MJ·Kg⁻¹.

Se ha realizado un estudio ATG-ATD-MS comparativo de la conversión de biomasa en presencia o no de catalizador y en distintas atmósferas, empleando una termobalanza SDT Q600 de T.A. Instrument acoplada a un espectrómetro de masas QMS 200 de Pfeiffer Vacuum PrismaTM. Se realizaron ensayos en régimen no isoterma con una rampa de calentamiento constante de 10°C·min⁻¹ hasta los 900°C, empleando 20 mg de biomasa y en atmósferas de He, CO₂, H₂O, y CO₂+H₂O con un caudal de 100 ml·min⁻¹.

Fue sintetizado un catalizador no soportado Ni-Ce, con una razón atómica Ni:Ce=2:1, mediante coprecipitación y sonicación previa de la solución de los precursores nitrato de níquel hexahidratado (Ni(NO₃)₂·6H₂O) y nitrato de cerio hexahidratado (Ce(NO₃)₃·6H₂O). Posteriormente, el gel precursor resultante fue secado durante 24 horas y finalmente, el material fue calcinado a 600°C en aire durante 2 horas.

El sistema Ni-Ce no soportado presentó un área BET de 59 m²·g⁻¹ y un volumen de poro de 0,104 cm³·g⁻¹. En la Figura 1, se muestran el perfil de difracción y el espectro Raman del catalizador después de calcinación. El difractograma corresponde con el perfil asociado a la presencia, como única fase, de CeO₂ y que debería estar relacionado con la formación de una fase sólida Ce(Ni)O₂. En el espectro Raman, se recogen la señal intensa localizada a 632 cm⁻¹ asociada a las especies Ni⁺² interaccionando con el CeO₂, el modo a 462 cm⁻¹ con el óxido de cerio en estructura tipo fluorita y la formación de vacantes de oxígeno generadas a través de las especies Ce⁺³ interaccionando con Ni por la señal a 562 cm⁻¹. La presencia de la señal intensa que a 226 cm⁻¹ indicaría una modificación del CeO₂-fluorita- por incorporación del Ni en la estructura del CeO₂.

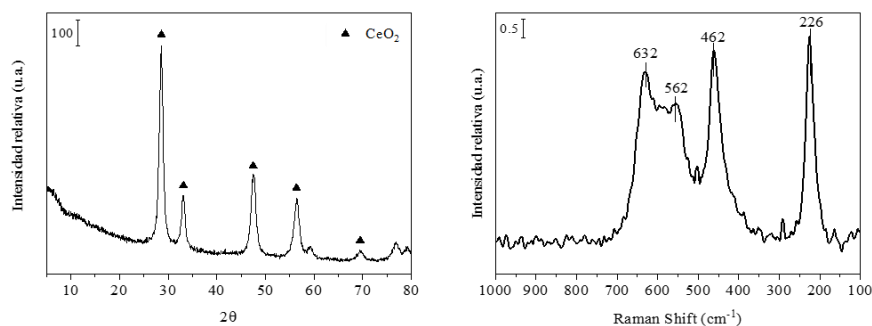


Figura 1. Difractograma de Rayos X y espectro Raman del catalizador calcinado a 600°C durante 2h en aire.

En la Figura 2.a, se registra que, independientemente de la atmósfera empleada y la presencia o no de catalizador, el patrón de pérdida de masa es similar y el intervalo de temperatura 200 y 450°C son prácticamente idénticos. A partir de los datos del termograma se ha establecido la función de distribución de energía de activación del proceso de pirolisis (más gasificación), correlacionando parámetros cinéticos y ocurrencia del proceso, indicando que las etapas, asociadas a las energías de activación registradas, corresponden a un proceso de pirolisis en etapas con valores de energía de activación calculado de 101 y 113 kJ·mol⁻¹.

Los resultados correspondientes a la distribución de productos (Figura 2.b) muestran que la proporción de H₂, CH₄, CO y C₂s (C₂H₂, C₂H₄ y C₂H₆) es dependiente de la atmósfera de reacción y de la presencia del catalizador. En presencia del catalizador Ni-Ce y a mayor temperatura, en la corriente de salida se detectó un aumento de la proporción de CH₄, CO y la proporción de H₂ aumentó, con respecto a la no catalítica, a temperatura más baja. Se encontró un efecto sinérgico del CO₂ y H₂O, como mezcla de agente gasificante, y el empleo de catalizador Ni-Ce mejorando el rendimiento a gas y de la fracción de hidrógeno promovida por reacciones de reformado y craqueo.

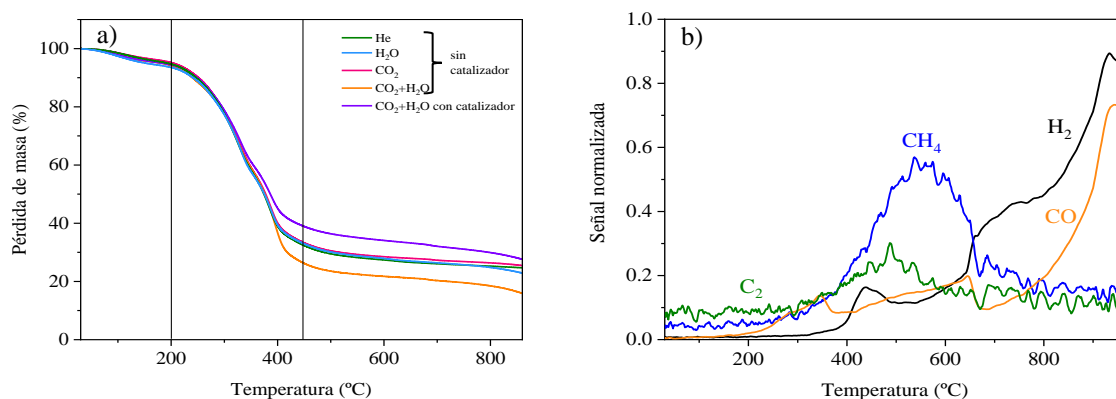


Figura 2. (a) Descomposición de biomasa lignocelulósica y (b) distribución de productos de la gasificación de la semilla de piñón con catalizador en atmósfera CO₂ + H₂O

Agradecimientos

Los autores agradecen el soporte financiero al proyecto P20-00234-R. Plan Andaluz de Investigación, Desarrollo e Innovación (PAIDI 2020).

BIOMASA Y RESIDUOS COMO PRECURSORES DE LA PRODUCCIÓN ACOPLADA DE HIDRÓGENO Y METANO EN EL NUEVO ESCENARIO DE TRANSICIÓN ENERGÉTICA INDUSTRIAL

A. Urueña, D. Díez, D. Durán, D. Hidalgo

*CARTIF Centro Tecnológico, Parque Tecnológico de Boecillo, parcela 205, 47151 Boecillo (Valladolid)
anauru@cartif.es.es*

Tanto el metano verde (por ejemplo, el biometano) como el hidrógeno verde son dos gases que están teniendo una fuerte presencia en el escenario energético actual. Ambos tienen un origen renovable y su formación puede asociarse a procesos de captura y almacenamiento de CO₂, uno de los grandes objetivos de nuestra sociedad en la lucha contra el calentamiento global.

El metano verde tiene la capacidad de utilizarse directamente como sustituto del gas natural, o puede utilizarse como almacenamiento químico temporal de hidrógeno para producir este gas cuando sea necesario mediante procesos de reformado.

Por otro lado, el hidrógeno puede, a su vez, utilizarse directamente como fuente de energía o transformarse en metano reaccionando con el CO₂ sobrante de muchos procesos mediante reacciones de metanación. Esto abre una vía de doble que conecta ambos gases renovables y puede contribuir a flexibilizar el modelo energético industrial.

En este escenario, el proyecto ALL-TO-GAS, en el que participan la Universidad de Valladolid, Universidad de Sevilla, CIEMAT, EDIFESA y EMASESA, con el Centro tecnológico CARTIF como coordinador, quiere sentar las bases de un modelo energético industrial basado en el uso sinérgico del metano verde y el hidrógeno verde generados a partir de biomasa o fracciones residuales con un alto potencial para la producción de gases renovables (H₂ y CH₄).

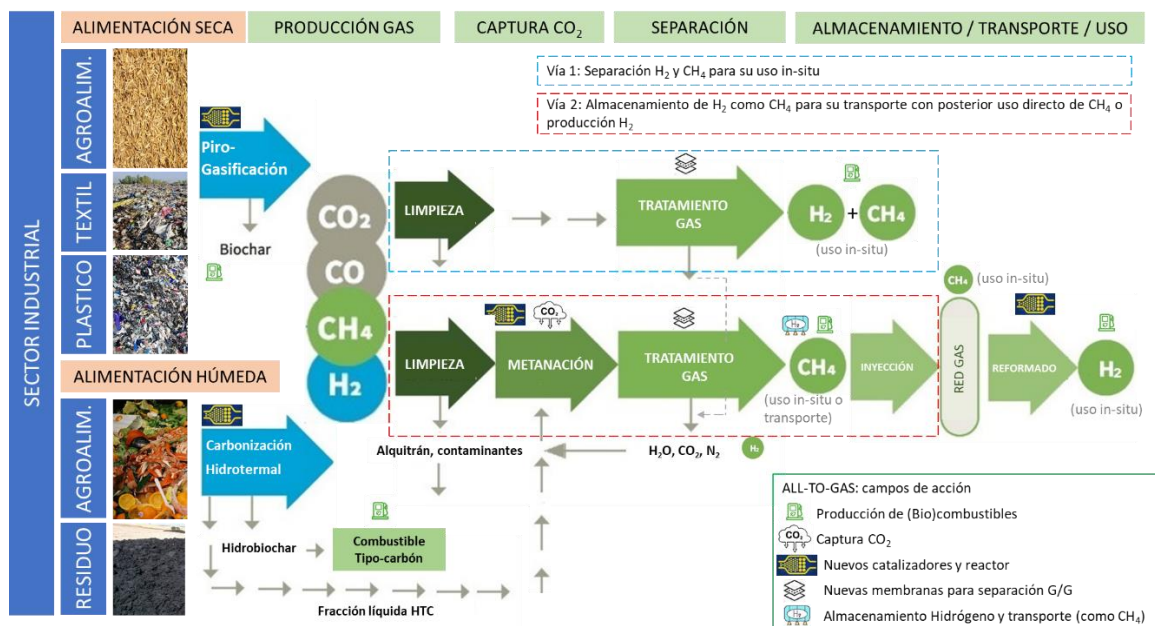


Figura 1. Esquema general del proyecto ALL TO GAS.

El principal objetivo del proyecto es desarrollar un proceso técnica y económicamente viable y sostenible mediante la integración de tecnologías clave (HTC, pirólisis, metanización

biológica y reformado) para la conversión de biomasa y residuos, tanto secos como húmedos, en metano verde e hidrógeno verde.

En concreto, se va a estudiar la mejora del rendimiento del proceso de reformado en seco de metano, mediante la optimización del catalizador y la reducción de los problemas asociados a la desactivación del mismo. Para conseguir este objetivo se desarrollarán dos catalizadores diferentes para su aplicación en el reformado en seco del metano (DRM). Uno, utilizando como soporte biochar, y otro obtenido a partir de la síntesis de hidrotalcitas.

Se realizará un estudio de optimización para determinar las variables que más influyen en el proceso de síntesis de cada catalizador (tipo y concentración de elementos activos (Ni, Ce, La), condiciones de síntesis, etc.). Se compararán estos dos tipos de catalizadores, con los comúnmente utilizados en el reformado en seco, compuestos de Ni y Ce soportados sobre Al_2O_3 .

Agradecimientos – Los autores agradecen el apoyo a este trabajo por parte de la Agencia Estatal de Investigación a través de los fondos Next Generation EU del Plan de Recuperación, Transición y Resiliencia de la Unión Europea.

HYDROGENATION OF CO₂ INTO METHANOL BY A MULTIMETALLIC CATALYST OVER ALUMINUM MICRO FIBROUS NETWORK STRUCTURE/HYDROTALCITE ADSORBENT

D. Díez, D. Durán, A. Urueña

*CARTIF Centro Tecnológico, Parque Tecnológico de Boecillo, parcela 205, 47151 Boecillo (Valladolid)
desdur@cartif.es*

Abstract

The hydrogenation of CO₂ into methanol, which is a valuable liquid fuel and a key feedstock in chemical industry, is promising for achieving the sustainable energy economy. Yet, to date, there are still some problems associated with the methanol production from CO₂ hydrogenation. Generally, for improving the efficiency in producing methanol, CO₂ hydrogenation has to be operated at temperatures lower than 400 °C and pressures higher than 5 MPa.[1] The hydrogenation of CO₂ into methanol is an exothermic process,[2] with a $\Delta H(298\text{ K})$ of -49.5 kJ mol^{-1} . The exothermicity of the CO₂-to-methanol reaction easily causes the temperature rising in the catalyst bed, thereby lowering the methanol selectivity, so low hydrogenation temperatures are thereby thermodynamically favourable for methanol production. However, from the viewpoint of dynamics, low hydrogenation temperatures make the rates of CO₂ conversion and methanol production slower. It has been demonstrated that higher operation pressures facilitate the formation of methanol from the CO₂ hydrogenation [3]. Nonetheless, the high operation pressures have a high capital requirement and increases safety hazards making the industrial applications of the hydrogenation difficult and expensive.

A promising protocol to address these issues is to take an approach that combines the use of cheap active metals, with the design of a catalytic system that allows operation at low temperatures and pressures.

In this respect, the use of metal monoliths can help reduce the temperature of strongly exothermic reactions. For example, Chen et al. [4] developed a catalyst using aluminium fibres that allowed CO₂ conversions of 2.3 % to methanol and selectivity of 86.7% at atmospheric pressure.

Another strategy is to increase CO₂ partial pressure to combine the catalyst with a CO₂ adsorbent. Specifically, CO₂ as a reactant can be adsorbed on the added adsorbent during the catalytic reaction, so that the CO₂ concentration directly adjacent to the active catalytic site increases, which is equivalent to an elevated partial pressure of CO₂ in the reaction system. So, for example Fang et al. [5] used Mg/Al hydroxides to improve the performance of a commercial copper-based catalyst, achieving a doubling of the CO₂ conversion.

It is therefore proposed to develop a catalytic system that uses low-cost active metals, supported by aluminium fibres and surrounded by CO₂ adsorbent, which will reduce the temperature of the bed and increase the partial pressure of CO₂ on the surroundings of active metal which allow operating at total low pressure (Figure 1).

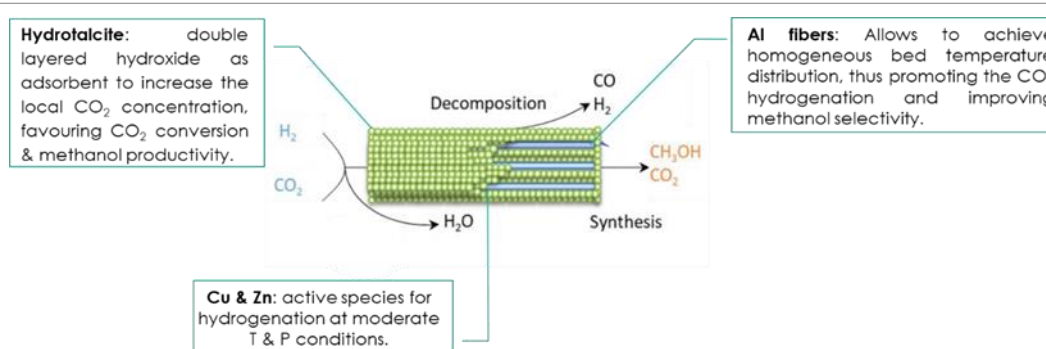


Figure 1. Scheme of the proposed catalytic system for the CO₂ hydrogenation to methanol

The use of fibres as support aims to the dissipation of the heat produced during the reaction due to its enhanced heat transfer, thus achieving much lower bed temperature rising and more homogeneous bed temperature distribution than the particulate catalysts, promoting the CO₂ hydrogenation and improving the selectivity [6]. Nevertheless, the functionalisation of the Al-fibres surface by converting Al into AlOOH species, and subsequently transforming the latter into γ -Al₂O₃ [7], [8] is required to facilitate the subsequent impregnation of the active metals. As active metal we use Cu promoted by ZnO. The simultaneous use of hydrotalcites (HTs) as CO₂ adsorbent increase the local CO₂ partial pressure next to the active sites, when combined with a catalyst, leading to enhanced CO₂ conversion and methanol productivity.

Main conclusions

A new catalytic system based on a multimetallic catalyst supported over an aluminium micro fibrous network structure combined with a hydrotalcite adsorbent has been developed within the project.

- Characterisation of the materials have demonstrated that the structure and composition targeted have been successfully achieved. Interestingly, the calcined CuZn/Al fibre already presents 34% of Cu species in a reduced state, as metallic Cu (15%) and Cu₂O (19%).
- The CO₂ conversion obtained is 9% (vs 10% target CO₂ conversion), although the selectivity must be improved since CO is the main product of the reaction due to the RWGS reaction.
- A methanol production of 4.4 gMeOH/gcatalyst·h has been obtained with CuZn/Al fibres catalyst, which means 122 gMeOH/gCu·h, considering the actual Cu loading.

Acknowledgements

CATCO2NVERS project has received funding from the European Union's Horizon 2020 research and innovation programme.

References

- [1] A. Álvarez, et al., *Chemical reviews*, 2017, 117(14), 9804-9838.
- [2] L. Wang, et al., *ACS Catalysis*, 2017, 8(1), 90-100.
- [3] N. Rui, et al., *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 218, 488-497.
- [4] P. Chen, et al., *Applied Catalysis A: General*, 562, 234-240.
- [5] X. Fang, et al., *Journal of CO₂ Utilization*, 2019, 29, 57-64.
- [6] W. Cai, et al., *Catalysis Today*, 2015, 242, 193-199.
- [7] P. Chen, et al., *Appl. Catal. A Gen.* 2018, 562 (2018) 234-240
- [8] C. Wang, et al., *Green Chem.* 2015, 17, 3762-3765.

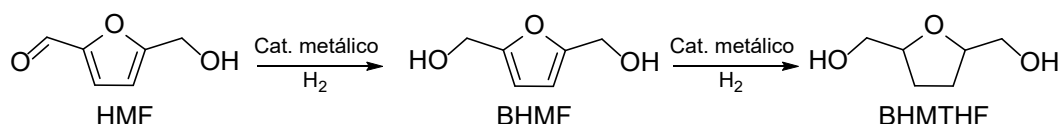
HIDROGENACION DE 5-HIDROXIMETILFURFURAL EN DISOLUCION ACUOSA EN FURANODIOLES UTILIZANDO CATALIZADORES DE METALES NO NOBLES EN REACTOR DE LECHO FIJO

K. S. Arias, B. Hurtado, M.J. Climen, S. Iborra, A. Corma

*Instituto de Tecnología Química, Universitat Politècnica de València-Consejo Superior de Investigaciones Científicas (UPV-CSIC), Avenida de los Naranjos s/n, 46022 Valencia, Spain
kaarc@itq.upv.es*

La transformación de biomasa en productos químicos de alto valor añadido mediante la valorización de lo que se denominan moléculas plataforma constituye una de las aproximaciones más importantes para la obtención de productos químicos y biocombustibles a partir de fuentes de carbono renovables [1]. Entre estos compuestos, el 5-hidroximetilfurfural (HMF), proveniente de la deshidratación de hexosas en medios ácidos acuosos, se ha mostrado como una de las moléculas plataforma más prometedoras debido a su gran versatilidad química que permite transformarla en derivados de mayor valor [2,3].

En este trabajo, se ha realizado el estudio de la hidrogenación catalítica de disoluciones acuosas del 5-hidroximetilfurfural en dos productos de alto valor añadido como son: 2,5-bis(hidroximetil)furano (BHMF) y 2,5-bis(hidroximetil)tetrahydrofurano (BHMTHF) (Esquema 1). Estos furano-dioles poseen gran potencial para ser utilizados tanto como monómeros alternativos a los provenientes del petróleo, como intermedios de reacción para la síntesis de compuestos de química fina [4].



Esquema 1. Hidrogenación de HMF a BHMF y BHMTHF.

La hidrogenación del HMF se ha llevado a cabo utilizando como catalizadores nanopartículas de metales no nobles (como Co, Ni y NiCo), recubiertos de una pequeña capa de carbón, como alternativa a los metales nobles mucho más escasos y costosos. Los catalizadores se han preparado mediante un método sencillo a partir de los óxidos metálicos correspondientes y glucosa como fuente de carbón mediante un tratamiento hidrotermal [5]. Las nanopartículas metálicas se han caracterizado por difracción de rayos X y microscopía electrónica de transmisión (Figuras 1 y 2). Las reacciones se han llevado a cabo en continuo en un reactor de lecho fijo utilizando agua como disolvente. Se han optimizado el catalizador y las condiciones de reacción obteniéndose con el catalizador bimetálico CoNi@C rendimientos superiores a los descritos en bibliografía utilizando metales no-nobles. Además, se ha mostrado que controlando la temperatura y el tiempo de contacto es posible ajustar la hidrogenación del HMF hacia el BHMF o el BHMTHF. Además, el catalizador resulta altamente estable en el medio acuoso y el sistema se ha mantenido operativo durante 30h.

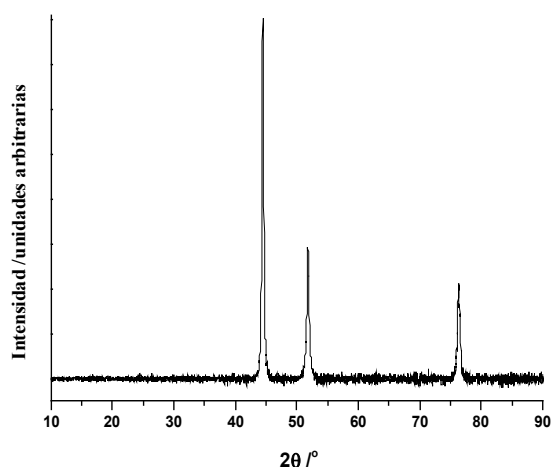


Figura 1. DRX nanopartículas NiCo@C.

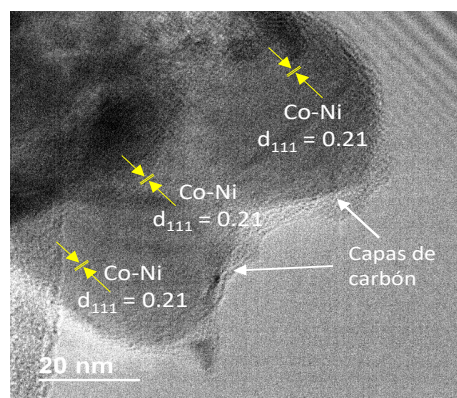


Figura 2. HRTEM nanopartículas NiCo@C.

Agradecimientos

Se agradece la ayuda del Proyecto PID2021-125897OB-I00 financiado por MCIN/ AEI /10.13039/501100011033/ y por FEDER Una manera de hacer Europa y al Proyecto CEX2021-001230-S financiado por MCIN/AEI/10.13039/501100011033).

Referencias

- [1] A. Corma, S. Iborra, A. Velty, *Chem. Rev.* **2007**, 107, 2411–2502.
- [2] R.J. Van Putten, J.C. Van Der Waal, E. De Jong, C. B. Rasrendra, H. J. Heeres, J. G. De Vries, *Chem.Rev.* **2013**, 113,1499–1597.
- [3] S. Chen, R. Wojcieszak, F. Dumeignil, E. Marceau, S. Royer. *Chem. Rev.* **2018**, 118, 11023–11117.
- [4] C.C. Truong, D.K. Mishra, S.H. Ko, Y.J. Kim, Y.W. Suh, *ChemSusChem* **2022**, 15, e202200178.
- [5] B. Hurtado, K.S. Arias, M.J. Climent, P. Concepción, A. Corma, S. Iborra. *ChemSusChem*, **2022**, 15, e202200194.

ESTUDIO CINÉTICO DE LA HIDROGENACIÓN DEL FURFURAL A ALCOHOL FURFURILICO EN FASE LÍQUIDA Y LA POSTERIOR VALIDACIÓN TECNO-ECONÓMICA DEL PROCESO

N. Viar, I. Gandarias, I. Agirre

*Departamento de Ingeniería Química y del Medio Ambiente. Escuela de Ingeniería de Bilbao (UPV/EHU).
Plaza Ingeniero Torres Quevedo, 1. 48013 Bilbao, Bizkaia
nerea.viar@ehu.eus*

La producción de polímeros a partir de biomasa es a día de hoy uno de los retos para minimizar la dependencia de fuentes fósiles como el petróleo. El alcohol furfurílico (FOL), que se obtiene de la hidrogenación del furfural (FUR), es un ejemplo de monómero bio-basado con potencial. A escala industrial, la producción de FOL se realiza en fase gaseosa y exige una alta pureza (99.5 %) de FUR. Para ello, el FUR obtenido de la hidrólisis de la hemicelulosa en fase acuosa se debe purificar en un sistema de doble destilación, lo que supone un elevado coste energético y medioambiental.

En este trabajo, se propone un proceso más sostenible (ver Figura 1). En la primera etapa se extrae el FUR proveniente de la hidrólisis de la biomasa en fase acuosa mediante 2-metil-tetrahydrofuran (MTHF), gracias al cual se obtiene una disolución de 13 % FUR en MTHF, con una impureza de agua del 5 % en peso. Debido a que el agua afecta negativamente a la velocidad de reacción (ver Figura 2), es necesario añadir una etapa de eliminación de agua. La corriente resultante se alimenta al sistema de reacción junto con hidrógeno para transformar selectivamente el FUR en FOL (produciendo trazas de 2-MF como subproducto). En la última etapa, se realiza la separación de los productos deseados del disolvente, que se recircula a la primera etapa.

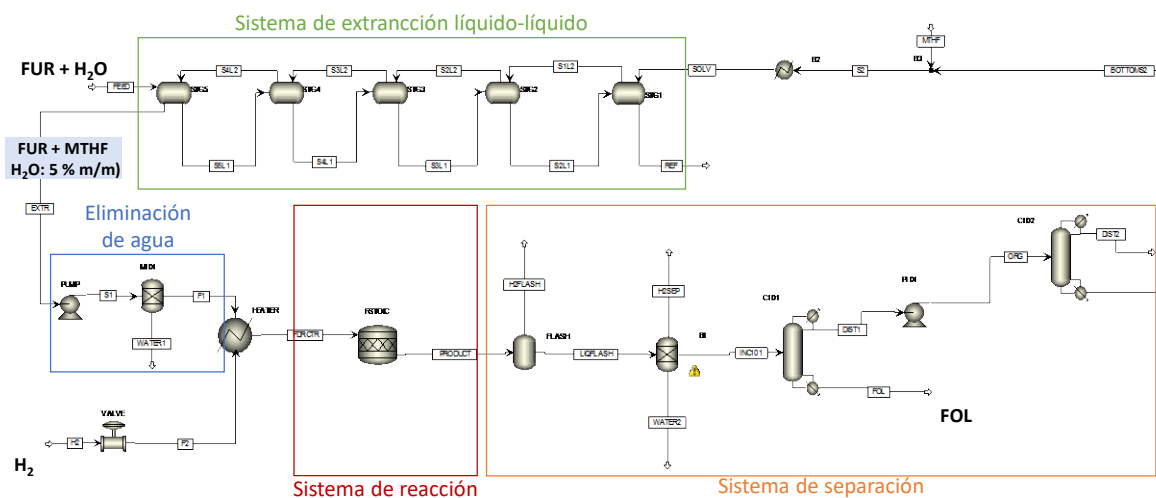


Figura 1. Diagrama de flujo del proceso innovador propuesto.

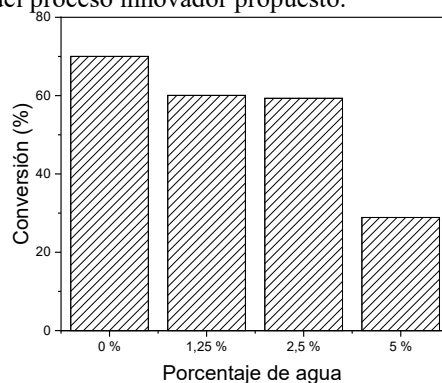


Figura 2. Efecto del agua en la conversión de FUR. Condiciones de operación: $T = 120\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{H}_2} = 30\text{ bar}$, 2 h.

Con el objetivo de comprobar la viabilidad tecno-económica del proceso propuesto, se ha realizado un estudio cinético de la hidrogenación de FUR a FOL, simulando las corrientes que se obtendrían tras la etapa de extracción. La reacción se ha llevado a cabo en fase líquida, presión de H₂ constante, y utilizando un catalizador comercial de cobre (Hi FUEL® W220). Las condiciones de operación permiten asegurar la ausencia de limitaciones de transferencia de masa externa e interna. Inicialmente, se estudió la cinética en ausencia de agua. El mecanismo de reacción propuesto sigue el modelo Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson y se realizan las siguientes suposiciones:

- Adsorción molecular de FUR y FOL y adsorción disociativa de H₂.
- Los centros activos ocupados por hidrógeno no varían con el tiempo de reacción, al trabajar con presión de hidrógeno constante.
- La velocidad de reacción superficial es la etapa limitante.
- La reacción es irreversible en las condiciones de operación (comprobado a través de un análisis termodinámico utilizando Aspen Plus).

Así, la velocidad de reacción del FUR será: $r_{FUR} = \frac{-k_1 \cdot K_{FUR} \cdot C_{FUR}}{1 + K_{FUR} \cdot C_{FUR} + K_{FOL} \cdot C_{FOL}}$

Mientras que para el caso del FOL: $r_{FOL} = \frac{-k_2 \cdot K_{FOL} \cdot C_{FOL}}{1 + K_{FUR} \cdot C_{FUR} + K_{FOL} \cdot C_{FOL}} + \frac{k_1 \cdot K_{FUR} \cdot C_{FUR}}{1 + K_{FUR} \cdot C_{FUR} + K_{FOL} \cdot C_{FOL}}$

Para obtener la energía de activación de las constantes k_1 y k_2 , y las entalpías de adsorción de los compuestos presentes en la reacción y sus constantes de adsorción, se estudió la evolución de la concentración de FUR a lo largo del tiempo a tres temperaturas diferentes (105 - 120 - 135 °C).

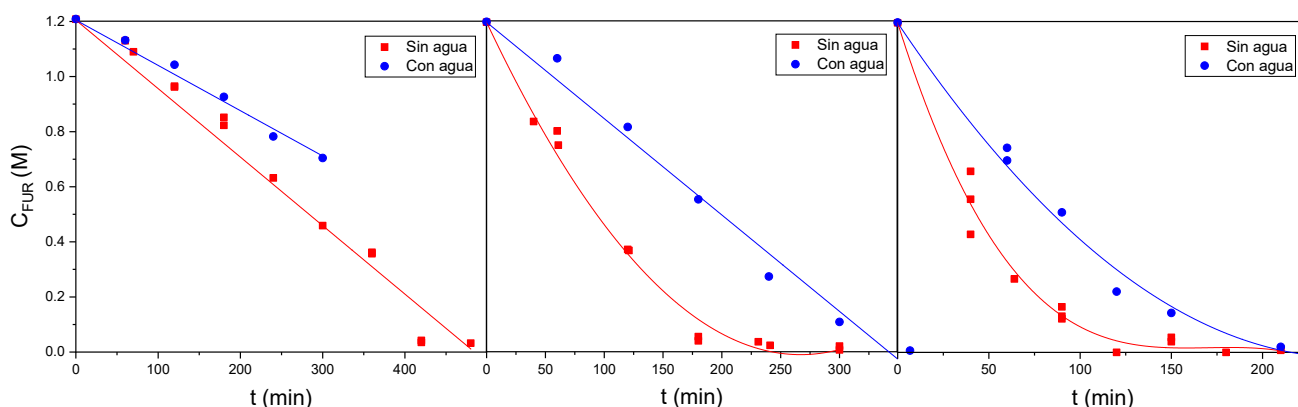


Figura 3. Concentración de FUR respecto al tiempo

a) T = 105 °C y 0.125 g_{cat} b) T = 120 °C y 0.125 g_{cat} c) T = 135 °C y 0.070 g_{cat}.

Con el objetivo de determinar el efecto del agua, se llevó a cabo un estudio cinético con una cantidad de agua del 1.25 % a las tres temperaturas estudiadas anteriormente. Esto permitió obtener la K_{H_2O} a cada temperatura y la entalpía de adsorción. En este caso, las velocidades de reacción serán:

$$r_{FUR} = \frac{-k_1 \cdot K_{FUR} \cdot C_{FUR}}{1 + K_{FUR} \cdot C_{FUR} + K_{FOL} \cdot C_{FOL} + K_{H_2O} \cdot C_{H_2O}}$$

$$r_{FOL} = \frac{-k_2 \cdot K_{FOL} \cdot C_{FOL}}{1 + K_{FUR} \cdot C_{FUR} + K_{FOL} \cdot C_{FOL} + K_{H_2O} \cdot C_{H_2O}} + \frac{k_1 \cdot K_{FUR} \cdot C_{FUR}}{1 + K_{FUR} \cdot C_{FUR} + K_{FOL} \cdot C_{FOL} + K_{H_2O} \cdot C_{H_2O}}$$

Una vez obtenidas todas las constantes, se llevó a cabo el diseño y la optimización del sistema de reacción y el estudio tecno-económico (Aspen Plus) del proceso descrito en dos escenarios: reacción sin agua (con previas separación completa del agua) y reacción con 1.25 % de agua (sin un proceso de separación de agua tan exigente).

PRODUCCIÓN DE γ -VALEROLACTONA A PARTIR DE FURFURAL USANDO CATALIZADORES DE ZIRCONIO SOPORTADOS SOBRE MATERIALES NO ZEOLÍTICOS

A. García, G. Sánchez, E. Da Silva, B. Solsona

*Departamento de Ingeniería Química, ETSE, Universitat de València, Burjassot (València)
adrian.garcia@uv.es*

En los últimos años se han realizado muchos estudios sobre la biomasa, ya que puede ser usada como una fuente sostenible de producción de combustibles y, además, de productos de alto valor añadido [1]. Uno de los compuestos que puede ser obtenido fácilmente a partir de la biomasa es el furfural (FF), el cual puede ser transformado en γ -valerolactona (GVL) mediante una serie de reacciones en cascada [2]. La GVL puede ser usada como un sustituto de combustibles fósiles, gracias a su alta densidad energética y además posee una baja toxicidad [3].

En el presente trabajo, se ha estudiado la transformación de FF en GVL usando catalizadores de Zr soportados sobre sepiolita. Este soporte, muy abundante y económico, se plantea como una alternativa a las más costosas zeolitas. Se utilizaron diferentes concentraciones de Zr (desde un 2 hasta un 29 % en peso de ZrO_2) para determinar la cantidad óptima de Zr añadido al soporte que produjera el mayor rendimiento a GVL. Los catalizadores se caracterizaron mediante diferentes técnicas de análisis para determinar sus propiedades físicas y químicas. Los ensayos de microscopía (HR-TEM) indican una elevada dispersión de las especies de Zr en los catalizadores con bajas e intermedias concentraciones de ZrO_2 . Así, mientras que el catalizador con un 9 % de ZrO_2 sobre sepiolita (9 ZrO_2 /Sep) presenta una elevada dispersión de especies de Zr sobre la sepiolita, contenidos por encima del 20% dan lugar a la formación de agregados de partículas de ZrO_2 . Por otra parte, se observó que, al aumentar la cantidad de Zr sobre el soporte, aumentaba tanto su acidez como su basicidad. Los ensayos de adsorción de FTIR de piridina mostraron la presencia de centros ácidos de Lewis (LAS) pero no se detectó la presencia de centros ácido de Brønsted (BAS) en todos los catalizadores.

Los catalizadores se probaron en la transformación de furfural en γ -valerolactona usando 2-propanol como disolvente y como fuente de hidrógeno para poder llevar a cabo las reacciones de hidrogenación que tienen lugar. Se observó que el catalizador con un 9 % de ZrO_2 era el que producía el mayor rendimiento a GVL.

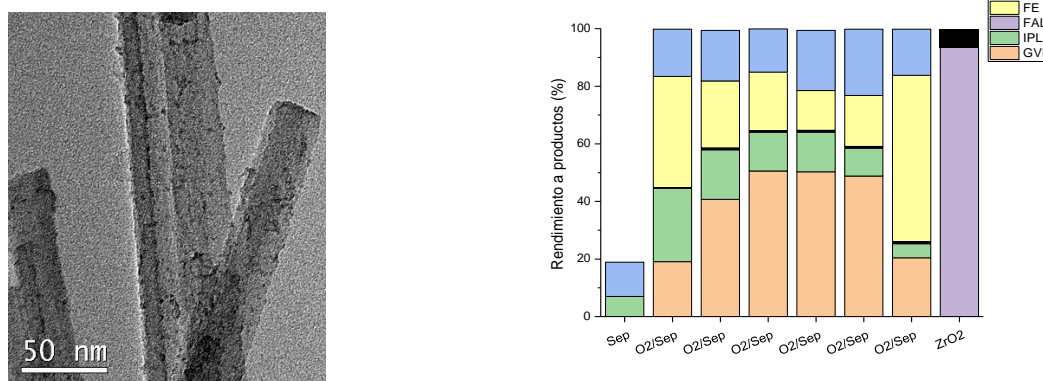


Figura 1. Imagen TEM del catalizador con un 9% de ZrO_2 (izquierda) y Rendimiento a distintos productos de reacción sobre catalizadores de Zr/sepiolita con diferentes contenidos de Zr (derecha).

Los catalizadores de Zr soportados sobre sepiolita se han mostrado capaces de transformar eficientemente el FF en GVL, a pesar de que ni el óxido de Zr puro sin soportar o la sepiolita solas han obtenido un rendimiento a GVL del 0%. Los catalizadores con concentraciones intermedias de Zr son los que obtienen los rendimientos a GVL más altos. Este resultado se ha relacionado con la elevada dispersión de las especies de Zr. El catalizador óptimo presenta una alta proporción de LAS y una muy baja concentración de BAS. Es muy probable que la basicidad de los catalizadores prevenga la formación de subproductos y favorezca alguna reacción deseada, como por ejemplo el paso final de formación de GVL. Para establecer un posible mecanismo de reacción, se realizaron ensayos a diferentes tiempos de reacción usando el catalizador óptimo (9ZrO₂/Sep). Se llegó a la conclusión de que el FF se transforma en furfural alcohol (FAL) mediante hidrogenación gracias a los sitios LAS y la ayuda de los sitios básicos (BS). Posteriormente, el FAL es transformado en furfural éter (FE) gracias a los sitios LAS y BAS. El FE puede ser transformado mediante apertura del anillo por los BAS a isopropil levulinato (IPL), el cual finalmente mediante hidrogenación y ciclación forma la GVL con la ayuda de los LAS, BAS y BS.

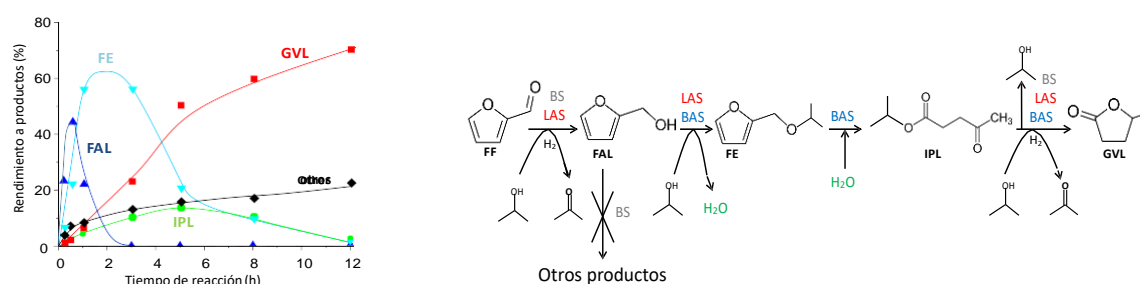


Figura 2. Variación del rendimiento a los distintos productos de reacción con el tiempo de reacción empleando el catalizador con un 9% de ZrO₂ (izquierda) y mecanismo propuesto de reacción (derecha).

Finalmente se estudió la estabilidad del catalizador 9ZrO₂/Sep y se observó que, tras 5 ciclos de reacción, el catalizador mantenía su actividad catalítica con una leve disminución de su actividad catalítica (un 25% respecto a la inicial).

Bibliografía

1. Zhang et al., *Journal of Catalysis* 375 (2019) 56-67.
2. Garcia et al., *Fuel* 324 (2022) 124549.
3. Kerkel et al., *Green Chemistry* 23 (2021) 2962-2976.

Agradecimientos

MINECO/FEDER (Proyectos: CIAICO/2021/094, PID2021-126235OB-C31 y TED2021-129555B-I00)

REACCIONES DE (FOTO)ACETALIZACIÓN DE ALDEHÍDOS DE ÍTERES EN QUÍMICA FINA CON GLICEROL, SOBRE CATALIZADORES DE TiO₂ Y WO₃

A. Álvarez-Malagón, D. Sánchez-Pulido, F. J. López-Tenllado, A. Ariza-Pérez, J. Martín-Gómez, J. Hidalgo-Carrillo, R. Estévez, A. Marinas, F. J. Urbano

*Departamento de Química Orgánica, Instituto Químico para la Energía y el Medioambiente (IQUEMA),
Universidad de Córdoba, E-14071 Córdoba, España
FJ.Urbano@uco.es*

En la actualidad, los recursos fósiles son la principal fuente de energía y de materia prima para la producción de compuestos químicos de alto valor añadido. Sin embargo, factores como la creciente demanda de energía, el agotamiento de las reservas de petróleo y el aumento de las emisiones de gases de efecto invernadero han impulsado la búsqueda activa de alternativas. El biodiésel, obtenido mediante transesterificación de grasas animales o aceites vegetales con metanol, es una de estas alternativas. En su producción se genera como subproducto una gran cantidad de glicerol, de alrededor del 10% en peso del total de biodiesel producido. Este exceso de glicerol hace que se investiguen extensamente nuevas rutas sintéticas que lo incorporen, como molécula plataforma, para la síntesis de productos químicos de alto valor añadido.

Una de las posibles reacciones de interés para valorizar el glicerol es la reacción con aldehídos o cetonas (reacción de acetalización). El ejemplo más simple es la reacción del glicerol con acetona para dar solketal ((2,2-dimetil-1,3-dioxolan-4-il)metanol), el cual se utiliza como bioaditivo oxigenado en combustibles o como disolvente. Tradicionalmente, esta reacción se ha descrito a través de tres rutas sintéticas distintas; una primera ruta transcurre mediante catálisis homogénea, empleando catalizadores ácidos minerales como, por ejemplo, el ácido sulfúrico. Una segunda ruta, esta basada en catálisis heterogénea, empleando sólidos ácidos en combinación con un disolvente orgánico. Una tercera ruta sintética sería la catálisis heterogénea ácida en ausencia de disolvente.

Nuestro grupo de investigación ha descrito recientemente una cuarta ruta de producción de solketal que consiste en la foto-acetalización de glicerol y acetona en presencia de TiO₂ [1]. Se trata de una vía prometedora para llevar a cabo las reacciones de acetalización ya que evita el empleo de ácidos minerales, utiliza la luz como reactivo y puede desarrollarse en ausencia de disolvente. No obstante, el solketal es solo uno de los posibles productos que se pueden obtener mediante reacciones de acetalización que involucren el glicerol, ya que pueden desarrollarse reacciones con otros compuestos carbonílicos más allá de la acetona. En este trabajo se han empleado el 3,4-dihidroxibenzaldehído, el benzaldehído o el cinamaldehído como compuestos carbonílicos que, tras su acetalización con glicerol, conducen a sus correspondientes acetales cíclicos. Estos acetales, podrían emplearse como pro-fármacos o pro-perfumes ya que su hidrólisis ácida en determinadas condiciones (*in vivo*

o en contacto con el sudor) liberarían los compuestos activos: el 3,4-dihidroxibenzaldehído tiene propiedades antiproliferativas, antioxidantes y antiadipogénicas, mientras que el cinamaldehído se emplea en fragancias.

Para abordar estos procesos se pensó en el WO₃ como catalizador, ya que se trata de un semiconductor que combina propiedades ácidas con una capacidad de absorción de luz en el rango visible. Esta combinación convierte al WO₃ en un sólido adecuado para llevar esta síntesis por vía catalítica acida convencional, por vía fotocatalítica empleando radiación solar y de forma combinada de catálisis ácida/fotocatalítica.

La síntesis del WO_3 se llevó a cabo por el método solvotermal a partir de WCl_6 como precursor y etanol como disolvente, en un recipiente de teflón cerrado. La temperatura de síntesis fue de $180\text{ }^\circ\text{C}$, aunque se emplearon dos rampas de calentamiento distintas: una rampa de calentamiento lineal de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ que dio lugar al sólido denominado $\text{WO}_3\text{-Ox}$, o un calentamiento brusco, introduciendo el reactor de teflón directamente en un horno a $180\text{ }^\circ\text{C}$, dando como resultado el catalizador denominado $\text{WO}_3\text{-Rd}$. Los catalizadores fueron caracterizados mediante difracción de rayos X, XPS, isotermas de adsorción/desorción de N_2 , espectroscopía UV-visible, espectroscopía Raman y microscopía TEM, con el objetivo de determinar sus propiedades y composición. Los catalizadores sintetizados fueron probados en las reacciones de acetalización de cinamaldehído/glicerol, 3,4-dihidroxibenzaldehído/glicerol, y benzaldehído/glicerol, empleando una relación molar aldehído/glicerol de 11. Las reacciones fueron llevadas a cabo en ausencia de luz (catálisis ácida) e irradiando con un simulador solar (combinación de fotocatalisis/catálisis ácida). Los productos de reacción fueron analizados mediante GC-FID y confirmados mediante GC-MS.

En lo referente a la caracterización de los catalizadores empleados, se observaron diferencias en las propiedades del WO_3 en función del método de síntesis. En la **Figura 1** se muestra el espectro UV-visible de los diferentes WO_3 sintetizados, y del TiO_2 P25 Evonik empleado como referencia. Las variaciones en la rampa de calentamiento empleado durante el método solvotermal condujeron a dos WO_3 con valores de band-gap (E_g) diferente; el sólido $\text{WO}_3\text{-Rd}$ presenta un valor de $E_g = 2.83\text{ eV}$, mientras que el $\text{WO}_3\text{-Ox}$ muestra un $E_g = 2.64\text{ eV}$. Los valores obtenidos indican que ambos sólidos muestran capacidad para absorber la radiación en el rango visible del espectro. No obstante, aunque el valor de E_g obtenido para el $\text{WO}_3\text{-Rd}$ es mayor, su absorción es muy intensa a partir de los 550 nm .

Las experiencias fotocatalíticas se centraron, inicialmente, en la confirmación de que la la reacción de acetalización tiene lugar para, en caso afirmativo, obtener un perfil de reactividad a diferentes tiempos de reacción. Entre los sustratos ensayados, no se obtuvieron resultados relevantes para el 3,4-dihidroxibenzaldehído, por lo que se ensayó un compuesto relacionado, pero más simple, como es el benzaldehído que sí condujo a productos de la reacción, así como el cinamaldehído.

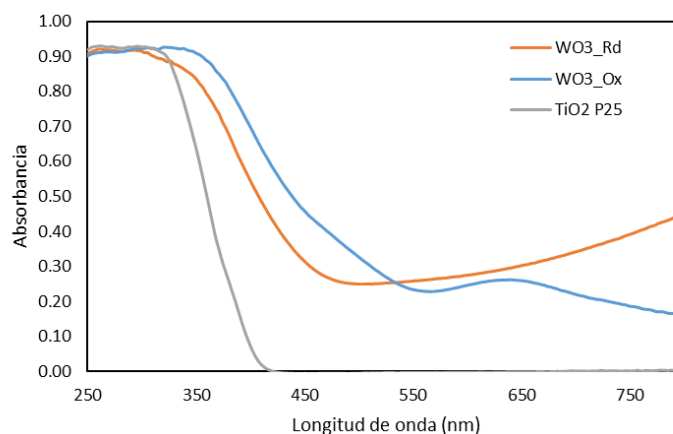


Figura 1. Espectro de absorción UV-visible de los catalizadores sintetizados

Agradecimientos – Ministerio de Ciencia e Innovación MCIN/AEI/10.13039/501100011033 (TED2021-132224B-I00 y PID2019-104953RB-I00) y Unión Europea "NextGenerationEU/PRTR".

[1] J. Hidalgo-Carrillo, R. C. Estévez-Toledano, F. J. López-Tenllado, F. M. Bautista, F. J. Urbano, A. Marinas, J. Taiwan Inst. Chem. Eng., 2021, 125, 297–303.

PRODUCCIÓN DE H₂ POR DESCOMPOSICIÓN DE NH₃ MEDIANTE CATALIZADORES Co/CARBURO

M. Pinzón¹, M. P. Caballero¹, A. Romero², A. de Lucas-Consuegra¹, A. R. de la Osa¹, P. Sanchez¹

¹Dpto. de Ingeniería Química, Facultad de Ciencias y Tecnologías Químicas

²Escuela Técnica Superior de Ingenieros Agrónomos, Universidad de Castilla-La Mancha, Ciudad Real, España

Marina.pgarcia@uclm.es

Actualmente, el consumo y la producción de energía supone más del 75% de las emisiones de gases de efecto invernadero en la Unión Europea. Queda patente que, la lucha contra el cambio climático y la transición energética, conllevan transformaciones tecnológicas y evoluciones en la industria en las que el “hidrogeno verde” jugará un papel esencial. Sin embargo, el éxito de este vector energético dependerá del desarrollo de métodos de almacenamiento y transporte económicos y seguros. Una solución viable a corto plazo es el empleo de moléculas que contienen hidrógeno en su estructura [1]. El amoníaco (NH₃) se presenta como una alternativa prometedora, ya que permite almacenar y producir hidrógeno libre de emisiones de carbono, mediante su descomposición. Así, se espera que el H₂ generado mediante la descomposición de NH₃ juegue un papel fundamental dentro de la Estrategia Energética Nacional para la descarbonización de los sectores de la Energía y el Transporte, convirtiéndose en una industria competitiva. De hecho, España tiene el potencial y la capacidad tecnológica para convertirse en un importante productor y distribuidor de hidrógeno renovable en toda Europa, apoyado también por su situación geográfica.

No obstante, la reacción de descomposición de NH₃ se lleva a cabo a alta temperatura en presencia de un catalizador. El desarrollo de un catalizador económico, eficiente a menores temperaturas y estable es clave para la implementación de esta tecnología. Se ha demostrado que tanto la fase activa como el soporte juegan un papel fundamental en la actividad catalítica [2]. Estudios anteriores del grupo han demostrado que el carburo de silicio (β -SiC), material comercialmente disponible de bajo coste, ofrece excelentes resultados como soporte catalítico de Ru y Co para la reacción, a pesar de su baja área superficial [3,4]. En bibliografía, otros tipos de carburos, como los de Mo o Ti, han permitido obtener resultados prometedores al ser utilizados como soportes en diferentes reacciones catalíticas.

Con el objetivo de estudiar la influencia de la tipología del carburo y efecto del área superficial en la producción de H₂ a partir de NH₃, en este trabajo se han comparado, por primera vez, tres carburos comerciales (β -SiC, TiC-SiC y Mo₂C) como soporte catalítico de Co. Asimismo, se ha estudiado la influencia que tiene el tipo de disolvente empleado en el método de síntesis, así como la morfología del soporte (pellets o polvo).

En primer lugar, se compararon los soportes β -SiC (30 m² g⁻¹ and 0.40 cm³ g⁻¹) y TiC-SiC (90 m² g⁻¹ and 0.35 cm³ g⁻¹) (Sicat Catalysts) en forma de pellets de 1 mm de diámetro. Para ello, se prepararon catalizadores de Co (5% en peso) mediante impregnación utilizando como disolvente agua y etanol. Se secaron durante una noche y se calcinaron en atmósfera de N₂ a 500 °C durante 1 h, obteniéndose 5Co/SiC-H₂O, 5Co/SiC-EtOH, 5Co/TiC-SiC-H₂O y 5Co/TiC-SiC-EtOH. Posteriormente, el catalizador más activo se preparó en forma de polvo y se comparó con el soporte Mo₂C (2 m² g⁻¹ and 0.01 cm³ g⁻¹) (Sigma Aldrich), con un tamaño promedio de partícula entre 250-104 μ m.

Se ha comprobado mediante ICP que los materiales poseen un contenido metálico similar al teórico, corroborando que el método de síntesis se llevó a cabo correctamente.

Se puede observar que el tipo de disolvente empleado en la síntesis influyó en el área

superficial que desarrollaron los materiales (Tabla 1). Para el caso del SiC y el Mo₂C el área se incrementó cuando se empleó etanol como disolvente, indicativo de un tamaño de fase activa menor. No obstante, el Co/TiC-SiC-EtOH disminuyó su área específica con respecto al material sintetizado con agua.

La actividad catalítica de los soportes y los catalizadores preparados se muestran en la Figura 1. Se observó que, en ausencia de metal, el SiC y TiC-SiC no mostraron conversión de NH₃ a 450 °C, al contrario que el Mo₂C que, a pesar de su baja área, presentó una conversión ~50%. Además, los materiales preparados con etanol y sobre SiC mejoraron ligeramente la conversión con respecto al TiC-SiC, a pesar de ser el material con mayor área.

En este sentido, se seleccionó el etanol como disolvente para comparar el SiC y Mo₂C como soportes en forma de polvo. El catalizador de Co/Mo₂C sintetizado con etanol mostró una excelente conversión a 450 °C siendo el material más activo de este trabajo, obteniéndose una conversión del 92%, a pesar de presentar un área de 5 m²·g⁻¹. El efecto sinérgico entre Co-Mo se ha reportado en bibliografía como una fase metálica con actividad similar al Ru [1].

Tabla 1. Superficie específica de los catalizadores

Catalizador	A _{BET} (m ² /g)
Co/SiC-H ₂ O	22
Co/SiC-EtOH	29
Co/TiC-SiC-H ₂ O	79
Co/TiC-SiC-EtOH	50
Co/SiC-EtOH-polvo	28
Co/Mo ₂ C-EtOH-polvo	5

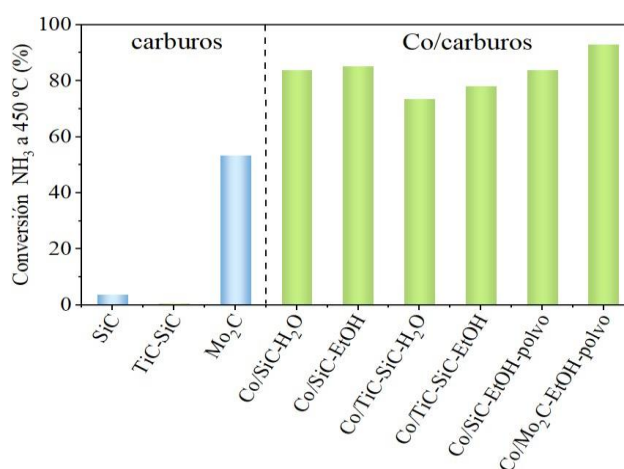


Figura 1. Actividad catalítica para los soportes y catalizadores (5% v/v NH₃-Ar, 450 °C y GHSV= 60000 mL·g⁻¹·h⁻¹)

Este trabajo ha permitido desarrollar y optimizar un catalizador eficiente y de bajo coste con unas propiedades idóneas que mejoran la conversión de NH₃ a H₂ a temperaturas moderadas de reacción (T<450 °C), a pesar de su baja área específica. Además, el catalizador mostró una excelente estabilidad durante más de 48 horas de reacción.

Agradecimientos

Proyecto financiado por la Junta de Comunidades de Castilla-La Mancha (JCCM) y la Unión Europea a través de los Fondos Feder (SBPLY/21/180501/ 000165). Proyecto TED2021-131532A-100 financiado por MCIN/AEI/10.13039/501100011033 y por la Unión Europea NextGenerationEU/PRTR”. M. Pinzón agradece a la Universidad de Castilla-La Mancha por el contrato predoctoral del Plan Propio I+D+i (2022-PRED-20658).

Referencias

- [1] M. Pinzón, P. Sánchez, A.R. de la Osa, A. Romero, A. de Lucas-Consuegra, *Energies* (Basel) 15 (2022) 8143.
- [2] G. Li, Y. Tan, Z. Lei, F. Yin, X. He, *Carbon Letters* 2023 1 (2023) 1–10.
- [3] M. Pinzón, A. Romero, A. de Lucas-Consuegra, A.R. de la Osa, P. Sánchez, *Catal Today* 390–391 (2022) 34–47.
- [4] M. Pinzón, A. Romero, A. de Lucas Consuegra, A.R. de la Osa, P. Sánchez, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 94 (2021) 326–335.

CICLOS DE CARGA Y DESCARGA DE HIDRÓGENO EN CATALIZADORES BASADOS EN Pd/C

M. Ribota Peláez, M. I. Domínguez Leal, M. Ángel Centeno, S. Ivanova

Instituto de Ciencias de Materiales de Sevilla, Centro mixto CSIC- Universidad de Sevilla, Avda. Américo Vespucio 49, 41092 Sevilla, España
svetlana@icmse.csic.es

Los problemas asociados al "efecto invernadero" han elevado la conciencia social hacia la minimización de las emisiones de CO₂ y van orientando los modelos energéticos hacia fuentes de energía libres de dióxido de carbono. Así, hoy en día el hidrógeno está atrayendo toda la atención como combustible verde, existiendo un único inconveniente real a su uso asociado a su transporte y almacenamiento. En este sentido, el uso de portadores orgánicos líquidos de hidrógeno (LOHC, de sus siglas en inglés "liquid organic hydrogen carriers"), tales como el ácido fórmico (AF), se presenta como una posible solución. Aunque contiene solo una molécula de hidrógeno por molécula y una menor densidad de hidrógeno, el AF muestra varias ventajas importantes, entre ellas que puede sintetizarse directamente a partir de la biomasa lignocelulósica o por hidrogenación de CO₂, siendo ésta última reacción considerada como una tecnología eficaz para hacer frente al control de emisiones de CO₂. El éxito de esta tecnología de almacenamiento de hidrógeno se basa en el uso de hidrógeno verde producido utilizando energía renovable y con el concurso de un único catalizador para las dos reacciones implicadas en los ciclos de carga (hidrogenación de CO₂ a AF) y descarga (deshidrogenación de AF) de hidrógeno. Por eso, este estudio se dedica a la preparación, caracterización y ensayo de catalizadores basados en paladio para la reacción de hidrogenación de CO₂ a ácido fórmico y la deshidrogenación de éste para obtener hidrógeno.

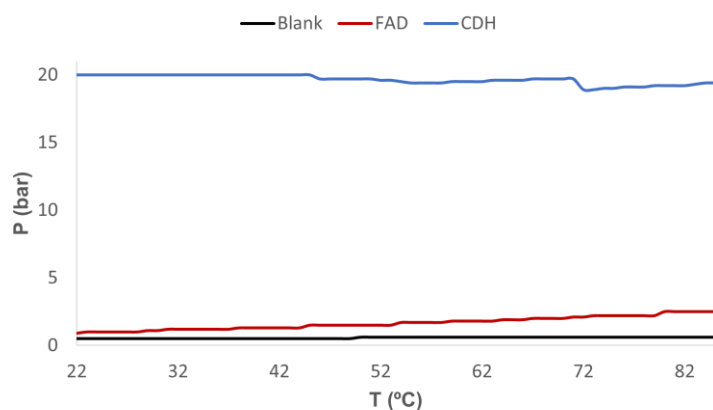


Figura 1. Ciclos de carga y descarga de hidrogeno sobre 10%Pd/AC

Se han preparado una serie de catalizadores de Pd con el fin de obtener un rendimiento óptimo en las reacciones de carga y descarga de hidrógeno. Una vez optimizados los catalizadores y los parámetros de reacción, se realizan ciclos de carga/descarga. Un ejemplo se presenta en la Figura 1, utilizando 10% Pd/carbón activado (AC). La primera etapa del ciclo, la deshidratación de una mezcla de formiato amónico/ácido

fórmico, se lleva a cabo a diferentes temperaturas y la formación de gas (CO₂ y H₂) aumenta continuamente en función de la temperatura de reacción (en rojo). Una vez finalizado el ciclo, se libera la presión y la mezcla CO₂+H₂ se introduce en el reactor para el segundo ciclo (hidrogenación de CO₂ a AF) sobre el catalizador, donde el consumo de la mezcla gaseosa (en azul) se hace incluso más notoria.

Agradecimientos

La financiación con la que se llevó a cabo este estudio fue otorgada por el Ministerio Español de Ciencia e Innovación. (MCIN/AEI/10.13039/501100011033/ FEDER una manera de hacer Europa), Proyecto PID2020-113809RB-C32.

ESPINELAS DE Ni-Al Y Co-Al COMO CATALIZADORES PARA REFORMADO SECO DE BIOGÁS. INFLUENCIA DEL MÉTODO DE SÍNTESIS Y LA INCORPORACIÓN DE K SOBRE LA ACTIVIDAD, SELECTIVIDAD Y ESTABILIDAD DEL CATALIZADOR

S. Peña Fernández-Pacheco¹, J.F. Da Costa-Serra¹, C. Jiménez-Borja², D. Úbeda, J. Sánchez-Luján, A. Chica^{1,*}

¹*Instituto de Tecnología Química (UPV-CSIC), Universitat Politècnica de València-Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Avenida de los naranjos s/n, Valencia 46022, España*

²*Departamento de Desarrollo de Producto. División de Transferencia de Calor. TECNICAS REUNIDAS S.A. Madrid. España*
achica@itq.upv.es

Introducción

La invasión de Ucrania por parte de Rusia en el 2022 ha dejado patente la dependencia energética europea del gas natural y la necesidad de buscar alternativas sostenibles y descentralizadas de la energía. Una de las fuentes alternativas y sostenibles más interesante es el uso de biogás en el reformado seco de metano para la producción de H₂, dado que este gas contiene los reactivos de partida (CH₄ y CO₂), y la ventaja medioambiental de que se consume CO₂ en el proceso (*Zhao et al. 2020*). El reformado seco de metano presenta importantes retos, siendo uno de ellos la búsqueda de catalizadores activos y resistentes a la deposición de coque. Los metales más utilizados por su precio, disponibilidad y actividad están basados en níquel y cobalto (*Owgi et al. 2021*). Los dopantes alcalinos, como el potasio, que mejoran la dispersión del metal y aportan una basicidad adecuada para gasificar el carbón formado sobre la superficie, pueden formular un catalizador más resistente manteniendo la actividad catalítica (*Azancot et al. 2021; Alipour, Rezaei, and Meshkani 2014*). En este trabajo, enmarcado dentro del proyecto ZEPPELIN¹, se ha estudiado la actividad catalítica y estabilidad en el proceso de reformado seco de biogás de dos familias de espinelas: Ni-Al y Co-Al. Para ello, se ha estudiado el efecto del método de síntesis y la adición de dopantes (K) sobre la actividad, selectividad y estabilidad de los catalizadores resultantes.

Material y métodos

En la síntesis de las espinelas se han utilizado como reactivos los nitratos metálicos correspondientes, Co(NO₃)₂·6H₂O, Ni(NO₃)₂·6H₂O, Al(NO₃)₃·9H₂O, KNO₃, además de PEG y ácido cítrico han sido utilizados en el método 1 de síntesis (Met-1). Todos los catalizadores se han secado en estufa (24h) y se han calcinado a 800°C (5h, 2°C/min). Estos materiales han sido caracterizados por diferentes técnicas antes de reacción (DRX, Área BET, ICP, TPR) y una vez usados (DRX, análisis elemental, Raman) para conocer sus propiedades fisicoquímicas más relevantes.

La actividad catalítica se ha estudiado empleando un equipo con un reactor de lecho fijo de acero refractario. Previo a la reacción, se reduce el catalizador a 800°C (2h, 100mL H₂). El estudio catalítico se realiza a 800°C y 1 atm durante 9h y se mantiene una ratio CH₄/CO₂ = 2,2, WHSV_{biogás} = 5,05 h⁻¹ y GHSV_{biogás} = 8000h⁻¹.

Resultados y discusión

Por DRX (Figura 1) se observan la formación de las fases cristalinas deseadas de NiAl₂O₄ y CoAl₂O₄ tras la calcinación. En la Tabla 1 se puede ver que los materiales preparados con Ni, independientemente del método de síntesis utilizado, presentan un área superficial superior a los preparados con Co. Además, estos materiales de Ni-Al presentan un mayor porcentaje de metal reducido (77-80%) tras la reducción a 800°C. Por DRX, también se

puede ver que la incorporación de potasio en la espinela Ni-Al (Met-1), lleva a la formación de NiO, lo que indica que no todo el Ni se ha incorporado a la fase espinela.

Tabla 1. Propiedades físico-químicas de las espinelas Ni-Al y Co-Al preparadas por dos métodos de síntesis diferentes.

Catalizador	% metal	Área BET (m ² /g)	% metal (reducido 800°C)
NiAl ₂ O ₄ (Met-1)	33% Ni	80-142	80%
NiAl ₂ O ₄ (Met-2)	33% Ni		77%
CoAl ₂ O ₄ (Met-1)	33% Co	35-75	47%
CoAl ₂ O ₄ (Met-2)	33% Co		70%
K-NiAl ₂ O ₄ (Met-1)	3%K, 32%Ni	95	75%

La actividad catalítica de estos materiales se muestra en la Tabla 2. Los dos tipos de espinelas (Ni y Co), preparadas por dos métodos de síntesis, se puede ver que son activas en el reformado seco de biogás. Sin embargo, sufren una rápida desactivación por la formación de coque, teniendo que parar la reacción por la obstrucción del reactor. La adición de potasio en el catalizador de Ni preparado por el método 1, K-NiAl₂O₄ (Met-1), mejora la conversión de CO₂ de un 14% a un 80% en la primera hora de reacción, alcanzando hasta un 96% a las 9h, sin que se detecte una pérdida de actividad. Visualmente se observa que la formación de coque es menor en el catalizador con K, dado que el catalizador usado presenta el mismo color blanquecino que el catalizador fresco, antes de reacción. Además, no se ha producido la obstrucción del reactor durante el tiempo de reacción estudiado (9h).

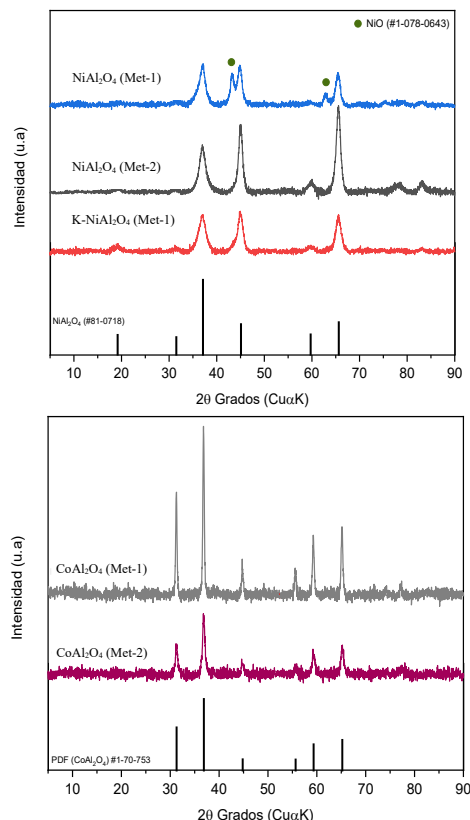


Figura 1. DRX de las espinelas Ni-Al y Co-Al preparadas por diferentes métodos de síntesis.

Tabla 2. Variación de la conversión de CO₂ a 1h y 9h de tiempo de reacción, y selectividad a productos de reacción obtenidos con los catalizadores de Ni y Co. *Tiempo transcurrido hasta la obstrucción del reactor.

Catalizador	*Tiempo (h)	Conv. CO ₂ mol % 1h	Conv. CO ₂ mol % 9h	Sel., H ₂ 1h mol %	Sel., CO 1h mol %
NiAl ₂ O ₄ (Met-1)	1,50	14	0	68,7	16,9
NiAl ₂ O ₄ (Met-2)	0,25	52	0	68,1	23,9
CoAl ₂ O ₄ (Met-1)	0,25	42	0	72,1	27,9
CoAl ₂ O ₄ (Met-2)	0,75	46	0	73,1	24,0
K-NiAl ₂ O ₄ (Met-1)	No obstrucción	80	96	55,6 (9h)	44,4 (9h)

Conclusiones

Se han sintetizado espinelas de Ni-Al y Co-Al por dos métodos de síntesis. La incorporación de K, permite obtener materiales en el que coexisten fases de NiO y espinela. Todos los catalizadores son activos en el reformado seco de biogás. Sin embargo, la presencia de K evita la rápida desactivación del catalizador que lleva al taponamiento del reactor.

Agradecimientos



Este trabajo se enmarca dentro del proyecto MIG- 20211076, que ha sido subvencionado por el Centro para el Desarrollo Tecnológico Industrial (CDTI), en el marco de la convocatoria 2021 del Programa MISIONES CIENCIA E INNOVACIÓN (Plan de Recuperación, Transformación y Resiliencia), y cuenta con el apoyo del Ministerio de Ciencia e Innovación. La ayuda otorgada al proyecto cuenta con la financiación de la Unión Europea a través del Fondo Next GenerationEU.

SELECCIÓN INTELIGENTE DE MATERIALES PARA LA PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO SOLAR

**L. Molina-Nogal¹, J. Perry², K. Ghose³, S. Jiménez-Fernández⁴, A. de la Calle⁵,
A. Vidal⁶, J.M. Coronado¹ y A. Bayón¹**

¹*Instituto de Catálisis y Petroquímica, CSIC, Madrid, España*

²*Disciplina de Química, Universidad de Newcastle, Callaghan, Callaghan, NSW2308, Australia*

³*School of Science, University of New South Wales Canberra, Australian Defence Force Academy,
Canberra BC ACT 2610, Australia*

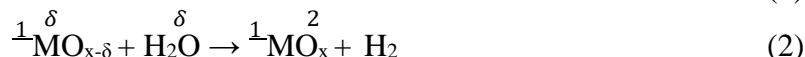
⁴*Department of Signal Processing and Communications, Universidad de Alcalá, España*

⁵*ASU LightWorks®, Arizona State University, PO Box 875402, Tempe, AZ, 85287-5402, USA*

⁶*CIEMAT-PSA, Carretera de Senés, S/N Tabernas, 04200 Almería, Spain*

laura.molina@csic.es y alicia.bayon@csic.es

Los ciclos termoquímicos consisten en la disociación de la molécula de agua en múltiples etapas térmicas. Los más prometedores son los de dos etapas con óxidos metálicos (ver ecuación 1 y 2). La primera etapa es la reducción endotérmica del óxido metálico (con energía solar) que conlleva un cambio en el estado de oxidación. La segunda etapa es la oxidación exotérmica en presencia de agua para liberar hidrógeno como consecuencia de la ruptura de la molécula.



El óxido metálico se recupera después de la segunda reacción, por lo que la reacción neta resultante del proceso termoquímico es la división de la molécula de H₂O (*water splitting*). La capacidad de intercambio de oxígeno, determinado por el coeficiente de no estequiometría δ , es una de las propiedades más importantes que se van a estudiar ya que define la capacidad de reducción del óxido metálico y, por lo tanto, la cantidad máxima de combustible que se va a producir durante la etapa de la oxidación. Esta capacidad de intercambio de oxígeno viene definida por una variable termodinámica conocida como entalpía de formación de vacantes de oxígeno o entalpía de reducción, Δh_o en unidades de kJ/mol.

Los óxidos mixtos con estructura tipo perovskita, ABO₃, presentan un importante potencial para la producción de combustibles solares a partir de ciclos termoquímicos. La versatilidad de estos óxidos metálicos de estructura tipo perovskita es a la vez una ventaja y un inconveniente, ya que encontrar la combinación perfecta de sitios A y B para producir hidrógeno es todo un reto debido al gran número de combinaciones posibles entre átomos A y B, además de que falta una orientación clara que permita conocer los diferentes compuestos y las propiedades que presentan. El objetivo principal de esta investigación es la búsqueda de nuevos materiales basados en óxidos metálicos aplicando técnicas de Machine Learning (ML). Concretamente se estudiarán perovskitas dobles de estequiometría tipo AA'BB'O₃ donde los átomos A pueden ser un metal alcalino/alcalinotérreo y/o tierra rara y los átomos B son metales de transición.

La motivación de este trabajo reside en diseñar materiales *in-silico* para orientar la experimentación posterior. Para ello, se ha desarrollado una herramienta de inteligencia artificial que permite seleccionar materiales redox. Se ha creado una base de datos formada por 91 perovskitas dobles con 102 variables predictoras (termodinámicas, estructurales y químicas) y la variable objetivo o respuesta, que será la entalpía de formación de vacantes de oxígeno, Δh_o , definida anteriormente. Esta base de datos se ha creado a partir de datos calculados por DFT (*Density Functional Theory*) obtenidos de la bibliografía, en lenguaje de programación R. A partir de aquí se ha desarrollado y entrenado un algoritmo de aprendizaje automático mediante un modelo de regresión de *Random Forest*.

Para evaluar el rendimiento del modelo predictivo se han calculado los parámetros estadísticos: bondad del ajuste (R^2), RMSE (*raíz del error cuadrático medio*) y MAE (*error absoluto medio*) que nos da información acerca de cómo varía el valor predicho y el valor realmente calculado. Al desarrollar un modelo predictivo se debe tener un número menor de variables predictoras respecto al número de muestras (“n”) ya que el riesgo de sobreajuste de los datos es mucho mayor, afectando así a su capacidad de predicción. Además de eso, se debe tener en cuenta la alta correlación que puede haber entre las variables predictoras, por lo que, adicionalmente se ha llevado a cabo un análisis para determinar cuáles de las 102 variables predictoras tienen mayor influencia en la predicción de la entalpía de formación de vacantes de oxígeno. A partir de las variables predictoras seleccionadas, se ha reentrenado el algoritmo y se ha visto que, este modelo de aprendizaje automático ha permitido explicar el 83% de la varianza de la respuesta (**Figura 1**).

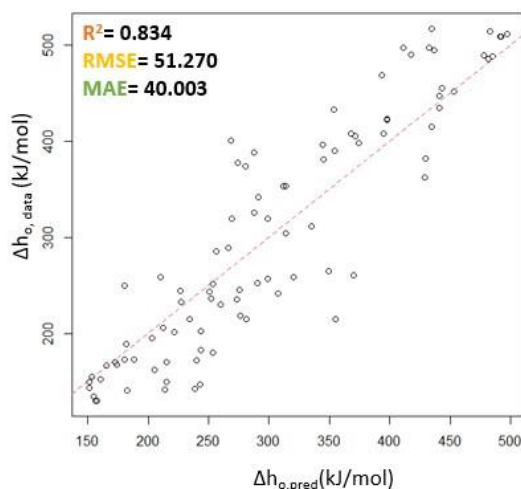


Figura 1. Modelo de regresión *Random Forest* donde se observa la capacidad predictiva del modelo.

El trabajo demuestra que las variables predictoras escogidas tienen una importancia relevante sobre la entalpía de formación de vacantes de oxígeno mientras que las descartadas no las tienen. A partir de los resultados obtenidos se puede decir que, no es necesario tener un número elevado de variables predictoras si se tiene un número razonable de entradas en la base de datos y que, además estas variables predictoras sean lo suficientemente robustas como para explicar la varianza en la variable respuesta. Asimismo, se ha visto que es posible desarrollar un algoritmo con una capacidad predictiva relativamente alta, por encima del 80% a partir de pocos datos.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado por la Comunidad de Madrid, a través del proyecto SmartSolFuel perteneciente al Programa de Atracción de Talento (ref. 2020-T1-AMB-19884).

FOTOSENSIBILIZADORES MULTIFUNCIONALES DE RUTENIO ANCLADOS EN REDES METAL-ORGÁNICAS FUNCIONALIZADAS PARA PRODUCCIÓN FOTOCATALÍTICA DE HIDRÓGENO

R. Rojas-Luna¹, J. Amaro-Gahete¹, D. Gil-Gavilán¹, M. Castillo-Rodríguez², C. Jiménez-Sanchidrián¹, J. R. Ruiz¹, D. Esquivel¹, F. J. Romero-Salguero¹

¹ *Departamento de Química Orgánica, Instituto Químico para la Energía y el Medioambiente (IQUEMA), Facultad de Ciencias, Universidad de Córdoba, Campus de Rabanales, 14071 Córdoba, Spain*

² *Departamento de Física Aplicada, Radiología y Medicina Física, Universidad de Córdoba, Campus de Rabanales, 14071 Córdoba, Spain*
q22amgaj@uco.es

1. Introducción

La creciente demanda mundial de energía, la limitada disponibilidad de combustibles fósiles requeridos por la industria moderna y los problemas ambientales actuales ocasionados por el efecto invernadero debido a la emisión de gases contaminantes (CO₂, NO_x, SO_x, contaminantes orgánicos volátiles y partículas en suspensión) han promovido el desarrollo de fuentes de energía alternativas, renovables y limpias para combatir la actual crisis energética. El uso de la luz solar para la conversión directa de la energía solar en combustibles químicos se considera una de las estrategias más prometedoras para el diseño de futuros sistemas energéticos sostenibles y renovables que satisfagan las necesidades energéticas actuales de la humanidad [1]. Específicamente, la división fotocatalítica del agua en hidrógeno mediante el proceso denominado “fotosíntesis artificial” se postula como una ruta alternativa esperanzadora para obtener un vector de energía ecológico de alta densidad energética y amplia disponibilidad [2]. En general, las reacciones de evolución de hidrógeno (HER) mediadas por sistemas moleculares de fotosíntesis artificial requieren de un efecto sinérgico entre tres componentes: fotocatalizador (PC), fotosensibilizador (PS), agentes de sacrificio donador de electrones (ED) y, a veces, transportadores de electrones (EC) [3]. En este trabajo, hemos descrito por primera vez una nueva estrategia para la síntesis de un fotosensibilizador heterogéneo de tipo bipyridina basado en rutenio mediante la post-funcionalización de la red metal-orgánica de fumarato de aluminio Basolite A520 (BASF-A520) utilizada como plataforma estructural.

2. Metodología experimental

El **MOF BASF-A520** ha sido sintetizado por reacción de Al₂(SO₄)₃·18H₂O y ácido fumárico en estequiometría 1:2 en medio de NaOH a 60 °C durante un tiempo de 2 h. La suspensión blanca resultante se recogió por filtración, se lavó con abundante agua destilada y se secó durante toda la noche a 150 °C en vacío. La funcionalización de este material con 3,6-di-2-piridil-1,2,4,5-tetrazina (dptz) fue llevada a cabo en dodecano a 150 °C durante 13 días. Posteriormente, el sólido se recogió por filtración, se lavó varias veces con cloroformo para eliminar cualquier dptz sin reaccionar y se secó al vacío a 100 °C, obteniéndose el material **dphpzBASF-A520**. La mezcla de este material con Ru(bpy)₂Cl₂·3H₂O en etanol seco bajo condiciones de reflujo a 60 °C durante una noche dio lugar al material **Ru@dphpzBASF-A520**.

3. Resultados y discusión

La difracción de rayos X de dphpzBASF-A520 y Ru@dphpzBASF-A520 confirmó la preservación de la estructura cristalina de MOF y, por lo tanto, la estabilidad del BASF-A520 prístino después de las diferentes etapas de síntesis. El mapeo realizado por la técnica

EDS en modo HAADF-STEM en varias áreas mostró la distribución elemental, observándose la incorporación de átomos de N y la distribución homogénea de átomos de Ru. La RMN ^{13}C CP/MAS de dpdhpzBASF-A520 demostró la efectividad de la reacción Diels-Alder confirmando la estructura del aducto Diels-Alder de dipiridil-dihidropiridazina (dpdhpz) formado en el MOF BASF-A520. Las superficies BET disminuyeron notablemente en cada etapa del proceso de síntesis, obteniéndose 808 , 399 y $72 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ para BASF-A520, dpdhpzBASF-A520 y Ru@dpdhpzBASF-A520, respectivamente, lo que puede explicarse por un bloqueo drástico de los poros del MOF. La morfología de los materiales MOFs obtenidos fue similar, consistiendo en nanoláminas y aglomerados en forma de escamas o fibras, ambos generando una estructura porosa. La espectroscopia UV-Vis reveló las bandas de absorción atribuidas a las transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ en los aductos dpdhpz y las asociadas a la transferencia de carga metal-ligando (MLCT), características de los complejos de Ru. El fotosensibilizador heterogéneo Ru@dpdhpzBASF-A520 fue utilizado en un sistema de fotosíntesis artificial para la producción de hidrógeno empleando platino como catalizador, EDTA como donador de electrones y metil viológeno como transportador de electrones. Este material fue significativamente activo, mostrando un TON de hasta 628 vs [Ru] a las 24 h (**Figura 1a**). Además, la reacción llevada a cabo a tiempos prolongados reveló la fotoestabilidad de Ru@dpdhpzBASF-A520, que alcanzó un TON mejorado de 1157 vs [Ru] a las 72 h (**Figura 1b**).

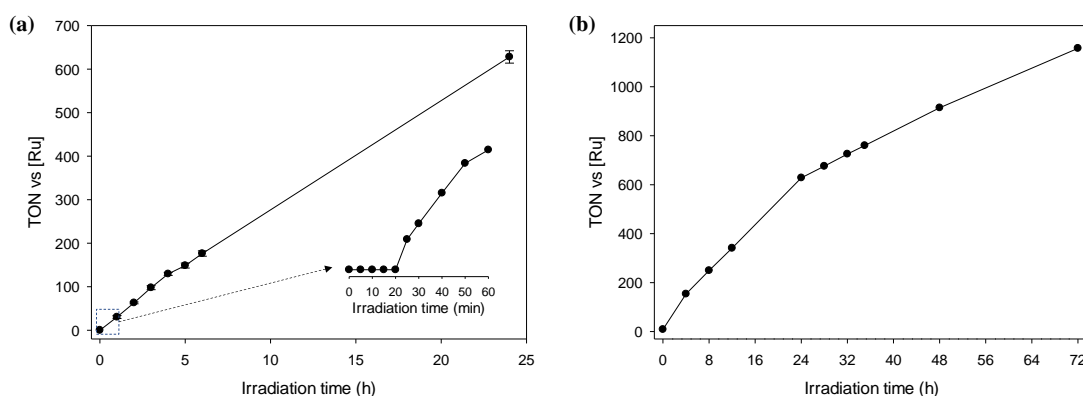


Figura 1. (a) Evolución de hidrógeno durante 24 h y estudio del período de inducción (recuadro). (b) Rendimiento fotocatalítico durante 72 h.

4. Conclusiones

Una nueva estrategia de síntesis basada en la reacción de Diels-Alder para la funcionalización del MOF BASF-A520 ha sido abordada exitosamente. Los resultados fotocatalíticos de producción de hidrógeno revelaron que el material Ru@dpdhpzBASF-A520 es un fotosensibilizador robusto para fotocatalisis artificial.

5. Referencias

- [1] J. Gong, C. Li, M.R. Wasielewski, *Chem. Soc. Rev.* 48 (2019) 1862–1864.
- [2] M. Matsuoka, M. Kitano, M. Takeuchi, K. Tsujimaru, M. Anpo, J.M. Thomas, *Catal. Today.* 122 (2007) 51– 61.
- [3] S. Berardi, S. Drouet, L. Francàs, C. Gimbert-Suriñach, M. Guttentag, C. Richmond, T. Stolla, A. Llobet, *Chem. Soc. Rev.* 43 (2014) 7501-7519.

Agradecimientos

Los autores agradecen a la Consejería de Universidad, Investigación e Innovación de la Junta de Andalucía (Proyecto ProyExcel_00492 y grupo FQM-346), al Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades del Gobierno de España por la concesión de las becas predoctorales FPU (FPU17/03981) y FPI (PRE2019-089122) para docencia e investigación y los proyectos RTI2018-101611-B-I00 y PDC2022-133973-I00, a los Fondos Feder, al personal técnico del Instituto Químico para la Energía y el Medioambiente (IQUEMA) y al Servicio Central de Apoyo a la Investigación (SCAI).

SÍNTESIS DE UN MATERIAL HÍBRIDO CON COMPLEJOS DE COBALOXIMA COMO CATALIZADOR EN PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO

M. A. Navarro, M. A. Martín, D. Cosano, R. Rojas-Luna, J. Amaro-Gahete, D. Gil-Gavilán, J. R. Ruiz, C. Jiménez-Sanchidrián, F. J. Romero-Salguero, D. Esquivel

*Departamento de Química Orgánica, Instituto Químico para la Energía y el Medioambiente (IQUEMA), Facultad de Ciencias, Universidad de Córdoba, Campus de Rabanales. Edificio Marie Curie, 14071 Córdoba, España
q12esmem@uco.es*

El cambio climático, agravado por el gran aumento de CO₂ en la atmósfera, combinado con la gran demanda energética, hace que la búsqueda de nuevos combustibles sea una prioridad para la comunidad científica. En la actualidad, el hidrógeno es considerado uno de los mejores vectores energéticos que existen, ya que tiene una alta densidad energética (142 kJ/g) y su combustión con oxígeno sólo produce vapor de agua como subproducto. En este ámbito, los catalizadores basados en elementos abundantes en la naturaleza, como pueden ser el Fe, el Co o el Ni, están tomando gran interés en la actualidad como catalizadores en procesos electro- y fotocatalíticos de producción de hidrógeno. Concretamente, las cobaloximas (complejos de bis-glioximato de cobalto (II)) han sido ampliamente utilizadas en producción de hidrógeno debido a su fácil síntesis y elevadas actividades catalíticas. En las últimas décadas, estos complejos de cobalto han sido exitosamente inmovilizados en diferentes soportes, mostrando resultados muy prometedores en producción de hidrógeno. Así, han sido inmovilizados en materiales híbridos orgánico-inorgánicos, tipo MOFs (Metal Organic Frameworks) y PMOs (Periodic Mesoporous Organosilicas). Estos últimos son de gran interés debido a sus estructuras mesoporosas ordenadas y elevadas áreas superficiales, además de permitir la incorporación de una amplia variedad de grupos funcionales.

En este trabajo de investigación se lleva a cabo la síntesis de un material PMO con grupos imidazoles en su superficie, los cuales actúan como puntos de anclaje para el complejo de cobaloxima. El catalizador resultante, Im-EtPMO-Co, es evaluado en la reacción fotocatalítica de producción de hidrógeno usando luz solar como fuente de radiación.

Para la síntesis del catalizador se han seguido una serie de pasos que se resumen a continuación:

1) Síntesis de Im-EtPMO: La síntesis de esta organosílice se lleva a cabo mediante un método de co-condensación entre los precursores silánicos comerciales 1,2-bis(trietoxisilil)etano (80%) y (3-cloropropil)trietoxisilano (20%). Después de una etapa de envejecimiento y eliminación del surfactante, se obtiene el material denominado Cl-EtPMO. Los grupos cloro que forman parte de esta organosílice son sustituidos por grupos imidazol mediante una sustitución nucleofílica, obteniéndose el material denominado Im-EtPMO.

2) Inmovilización del complejo diclorocobaloxima sobre Im-EtPMO: Para el anclaje del complejo sobre el material PMO, 0.5 g de Im-EtPMO se dispersan en 10 mL de metanol. A continuación, se añaden 0.3 g del complejo Co(dmgh₂)(dmgh)Cl₂. La mezcla se deja en

agitación durante 24 h a reflujo. El sólido obtenido se recoge por filtración a vacío, se lava varias veces con metanol para eliminar restos de cobaloxima no anclada y se seca a vacío a 90 °C. El catalizador final se denomina Im-EtPMO-Co.

Resultados catalíticos

El catalizador, Im-EtPMO-Co, se ha caracterizado a lo largo de todas las etapas de síntesis mediante diferentes técnicas como difracción de rayos X, isotermas de adsorción y desorción de N₂, resonancia magnética nuclear de ¹³C y espectroscopía Raman, entre otras.

Los difractogramas de rayos X muestran picos característicos de los planos de reflexión (100), (110) y (200), que confirman la estructura hexagonal ordenada de los materiales (**Figura 1a**). Las isotermas de adsorción y desorción de nitrógeno muestran isotermas de tipo IV según la IUPAC, con un salto de condensación a presiones relativas entre 0.3 - 0.7, característico de los sólidos mesoporosos con estrecha distribución de tamaño de poro (**Figura 1b**). Tanto los resultados de resonancia magnética nuclear de ¹³C (**Figura 1c**) como de espectroscopia Raman (**Figura 1d**) indican la exitosa sustitución de los grupos cloro por imidazol y la posterior coordinación del complejo de diclorocobaloxima sobre estos grupos, al aparecer señales características de dicho complejo.

Im-EtPMO-Co ha sido utilizado en la reacción de producción de hidrógeno utilizando eosin Y y TEOA (trietanolamina) como fotosensibilizador y donador de electrones, respectivamente (**Figura 1f**). El catalizador presentó un TON de 138 tras 2.5 h de reacción, muy superior al mostrado por el catalizador homogéneo (Co(dmgh)₂(Im)Cl (TON 38) (**Figura 1e**).

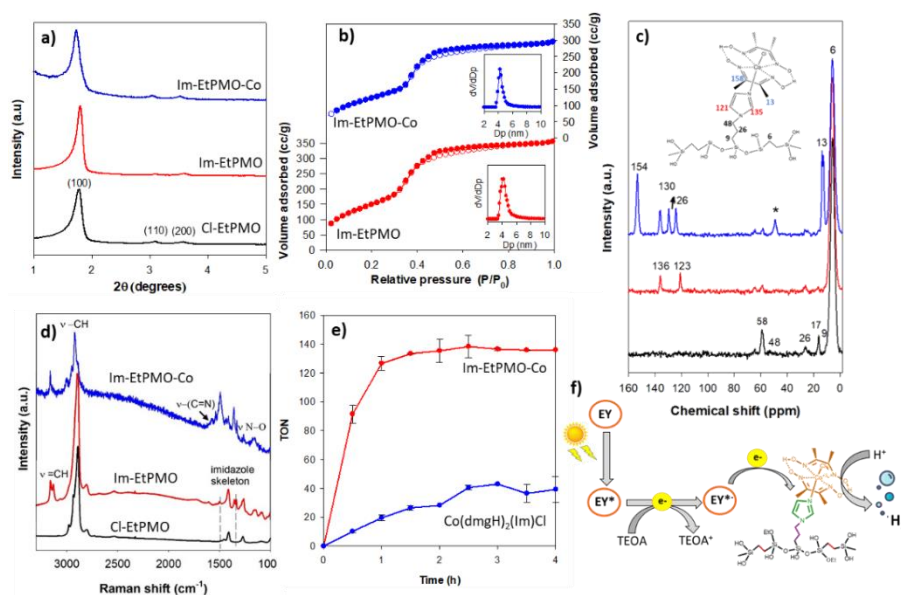


Figura 1. Difractogramas de Rayos X (a), isotermas de adsorción-desorción de N₂ (b), espectros de ¹³C RMN (c), espectros Raman (d); resultados de producción de H₂ (e) y esquema de sistema fotocatalítico de producción de hidrógeno para el catalizador Im-EtPMO-Co (f).

Agradecimientos

Los autores desean agradecer el apoyo financiero del Gobierno de Andalucía (proyecto ProyExcel_00492 y grupo FQM-346), al Ministerio de Ciencia e Innovación del Gobierno de España (proyectos RTI2018-101611-B-I00 y PDC2022-133973-I00) y Fondos Feder. Asimismo, también agradece al personal técnico del Instituto Químico para la Energía y el Medioambiente (IQUEMA) y del Servicio Central de Apoyo a la Investigación (SCAI) de la Universidad de Córdoba.

ESTUDIO DE LA DESACTIVACIÓN DE CATALIZADORES Pd/CA EN LA PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO A PARTIR DE ÁCIDO FÓRMICO

C. Martín, A. Quintanilla, J.A. Casas

Departamento de Ingeniería Química, Universidad Autónoma de Madrid, Madrid, España

asun.quintanilla@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 consiste en diseñar un reactor catalítico que permita la producción de hidrógeno en continuo a partir de la deshidrogenación catalítica de AF en condiciones de operación lo más cercanas a las ambientales, y libre de CO. En este trabajo se estudia las causas de la desactivación del catalizador empleado con el fin de incluir dicha desactivación en el modelo cinético de la reacción química, necesario para el diseño y escalado del reactor.

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 β -SiC (22 x15 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 μ m de tamaño de partícula. El reactor opera en flujo ascendente bajo las siguientes condiciones de operación: $C_{AF,0} = 1$ M, $W_{CAT} = 0,5$ g, $T = 25-55$ °C, $Q_L = 0,05-1$ mL min^{-1} , $\tau (= W_{CAT} Q_L^{-1}) = 8,3-66,7$ g h L^{-1} y se emplea helio como gas portador ($Q_{He} = 17$ mL min^{-1}). El efluente del reactor se lleva a una separador gas-líquido y se toman muestras de ambas corrientes para su posterior análisis.

Los resultados obtenidos en términos de conversión de AF (X_{AF}) y caudal de hidrógeno producido (Q_{H_2}) en función de tiempo-espacial se muestra en la Figura 1. Se trata de valores alcanzados en estado estacionario antes de que comience la desactivación del catalizador. Como se puede observar, la X_{AF} aumenta con el tiempo espacial y la temperatura (Figura 1a), llegándose a alcanzar una conversión del 99% a 55°C y 66,7 g h L^{-1} . En cuanto a la producción de hidrógeno (Figura 1b), el Q_{H_2} se ve favorecido con el aumento de la temperatura, aunque la influencia de ésta parece ser menos significativa por encima de 45°C. Se pueden alcanzar caudales en torno a 11 mL min^{-1} a 55°C y 6,7 g h L^{-1} . Estos valores de Q_{H_2} medido suelen ser menor que el esperado a partir de la X_{AF} obtenida (datos no mostrados). Esto podría ser debido a la retención de hidrógeno, o de las especies HCOO^- que inician la reacción, sobre los centros activos de Pd y/o a la desaparición de AF por una ruta alternativa a la deshidrogenación. En este último caso, cabe mencionar que el AF fue la única especie detectada en el líquido y el H_2 y el CO_2 fueron las únicas detectadas en el efluente gaseoso, nunca se detectó CO.

Los ensayos realizados durante 27 h de uso a un tiempo espacial dado, $\tau = 66,7$ g h L^{-1} , y a las distintas temperaturas de reacción $T = 25-55$ °C, demostraron que la actividad catalítica (a), calculada como el cociente entre la X_{AF} a un tiempo dado y la X_{FA} inicial, disminuye con el tiempo de uso (Figura 1c). Además, la desactivación es más rápida a mayor temperatura de reacción, como muestran los valores de las constantes de desactivación calculadas (k_d). La X_{AF} pudo recuperarse por completo tras el secado del catalizador a 60 °C durante 24 h (datos no mostrados) aunque se observa una menor producción de hidrógeno en ciclos sucesivos (Figura 1d). Además, la desactivación ocurre de forma más rápida en usos sucesivos, es decir, que a pesar de la regeneración del catalizador existe una desactivación lenta pero irreversible del mismo.

La caracterización de los catalizadores Pd/CA usados y secos mediante espectroscopía por reflectancia total atenuada (ATR, espectros no mostrados) evidenciaron la presencia de moléculas de CO₂ quimisorbidas sobre las nanopartículas de Pd en los catalizadores empleados a 45 y 55 °C. Además, no se detectó la formación de hidruro de Pd en ningún catalizador, y no pudo confirmarse la presencia de especies HCOO⁻ debido a que las bandas características (correspondientes a la vibración de los enlaces de grupos CO, CH y OCO) están ya presentes en el catalizador fresco por la presencia del soporte CA. Sin embargo, se observó una disminución de la superficie específica (S_{BET}) y del área externa (A_{EXT}) de los catalizadores Pd/CA usados en reacción, en particular a 45 y 55 °C (S_{BET} = 887 m² g⁻¹ en el Pd/CA fresco vs. 761 m² g⁻¹ en el Pd/CA usado a 55 °C; A_{EXT} = 404 m² g⁻¹ en el Pd/CA fresco vs. 337 m² g⁻¹ en el Pd/CA usado a 55 °C). Es probable que esta disminución sea debido a la presencia de las moléculas de CO₂ quimisorbidas, así como especies HCOO⁻, que puede que no se hayan eliminado completamente tras el secado del catalizador.

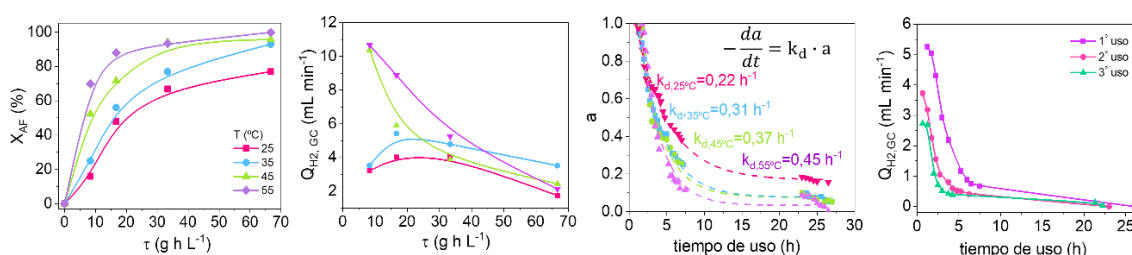


Figura 1. (a) Perfil de la conversión de AF y (b) caudal de hidrógeno frente al tiempo espacial a distintas temperaturas de reacción, (c) perfil de la actividad catalítica a distintas temperaturas y (d) caudal de hidrógeno en tres ciclos de uso a 55 °C con el tiempo de uso.

Por otro lado, los catalizadores Pd/CA usados muestran una relación Pd²⁺/Pd⁰ más baja que el fresco, y dicho valor es menor cuando el catalizador se ha empleado a mayor temperatura de reacción (Pd²⁺/Pd⁰ = 2,4 en el Pd/CA fresco vs. 0,37 el Pd/CA usado a 55 °C). Esta disminución del número de centros activos es la causa de la desactivación progresiva del catalizador, y tiene lugar por diversos motivos: (i) una cierta sinterización de las partículas de Pd por efecto de la temperatura (d_p = 1,6±0.2 nm en el Pd/CA fresco vs. d_p = 3,4±0.4 nm en el usado a 55 °C), (ii) la presencia de CO₂, y probablemente HCOO⁻, en los centros activos Pd²⁺ y (iii) la reducción *in-situ* de las especies Pd²⁺ por el hidrógeno producido durante la reacción, fenómeno que no debe descartarse.

En conclusión, la desactivación del catalizador Pd/CA en la reacción de producción de hidrógeno empleando AF como portador sostenible tiene lugar principalmente por la presencia de especies del medio de reacción, como CO₂ y HCOO⁻, acumuladas en la superficie de las nanopartículas de Pd. La temperatura acelera la velocidad de la reacción química, por tanto, la producción de CO₂ y, por ende, la desactivación de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$aa = \exp(-kk_{ad} \cdot t) = \exp(-4,4 \cdot 10^2 \pm 1,43 h^{-1} \cdot \exp(-\frac{18,8 \pm 0,9 kkkk mmmmm^{-1}}{RR \cdot TT} \cdot tt))$$

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.

CONDENSACIÓN DE FURFURAL CON CICLOPENTANONA SOBRE CATALIZADORES BÁSICOS DE ÓXIDOS METÁLICOS MIXTOS PARA LA OBTENCIÓN DE PRECURSORES DE COMBUSTIBLES DE AVIÓN

F. Cernicharo¹, L. Alonso-Peñalva¹, M.E. Domine¹

¹ Instituto de Tecnología Química, Universitat Politècnica de València, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Avda. Los Naranjos S/N, 46022, Valencia, Spain
mdomine@itq.upv.es

La biomasa lignocelulósica es una de las principales alternativas para la producción de energía, combustibles y productos químicos renovables, siendo además la única fuente de carbon renovable en la tierra. Después de un tratamiento primario de la biomasa, se pueden obtener una gran variedad de productos de interés, entre ellos bio-compuestos o moléculas plataforma como el furfural, importante materia prima obtenida a nivel industrial mediante la deshidratación selectiva de azúcares C5 presentes en la fracción hemicelulósica de la biomasa (lignocelulósica). A partir del furfural (FUR) y mediante distintas estrategias sintéticas, se pueden obtener combustibles y productos químicos muy diversos. Una de estas estrategias propone realizar la doble condensación aldólica del furfural con diferentes compuestos carbonílicos, como acetona, 2-butanona o ciclopentanona (CPO), seguida de una etapa de hidrogenación para la obtención de hidrocarburos C9-C15, de utilidad como componentes de combustibles de aviación.¹⁻³ De este modo, la reacción entre FUR y CPO ha sido ampliamente descrita utilizando diferentes catalizadores ácidos o básicos, en disolventes tradicionales como etanol, agua o en ausencia de disolvente. Como resultado, se puede obtener el producto de doble condensación (2,5-bis(2-furilmetiliden) ciclopentanona **F₂C**), y el producto de mono-condensación (2-(2-furilmetiliden) ciclopentanona **FC**), junto con subproductos de polimerización (por ej. huminas) o de degradación del furfural.

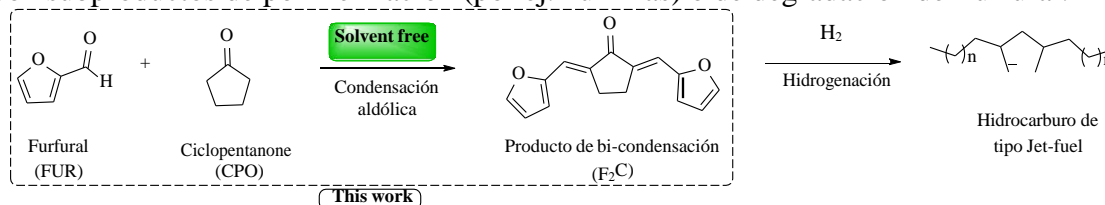


Figura 1. Esquema general para la obtención de hidrocarburos en el rango del queroseno a partir de furfural y ciclopentanona. Primera etapa de condensación aldólica seguida de una reducción en presencia de hidrógeno.

En este trabajo se estudia la condensación aldólica entre FUR y CPO para obtener principalmente el compuesto **F₂C**, que es el precursor necesario para tras un posterior hidrotratamiento obtener la fracción de combustible tipo bio-jet-fuel. Para ello, se estudiarán catalizadores sólidos básicos o bifuncionales (con combinación de centros ácidos y básicos) basados en óxidos metálicos mixtos de Mg-Al y Ca-Al derivados de hidrotalcitas. Los catalizadores se evaluarán en la condensación de FUR y CPO en fase líquida y en condiciones moderadas ($\leq 200^\circ\text{C}$), trabajando en reactores autoclave a presiones autogeneradas. Se estudiarán los efectos de las condiciones de reacción (disolvente, temperatura, tiempo, presión y concentración de reactivos) y la generación de residuos (o subproductos), con el fin de obtener una síntesis eficiente del compuesto **F₂C** con una buena economía atómica y baja toxicidad. Así, mediante el proceso catalítico desarrollado se obtendrán intermedios que podrán convertirse en hidrocarburos (C9-C15) con bajo contenido de oxígeno en el rango del queroseno.

Procedimiento experimental:

Síntesis de catalizadores: Los precursores de hidrotalcitas se sintetizaron mediante co-

precipitación, mezclando dos disoluciones (A y B) de los correspondientes precursores metálicos y sales disueltos en agua destilada mediante adición lenta (20 mL/h). Una vez añadidas las disoluciones, la mezcla se dejó envejecer con agitación por 30 min. y, por último, se llevó al material a 60°C en una estufa durante 12 h. Luego, la mezcla se filtró y se lavó con H₂O MiliQ hasta pH=7. El sólido se llevó a estufa a 100°C durante 12 horas y finalmente se calcinó a 450°C en aire durante 7 horas (2 °C/min) para así obtener los correspondientes óxidos mixtos. Los materiales se caracterizaron mediante diversas técnicas analíticas (i.e. XRD, ICP, EA, adsorción de N₂ y XPS, entre otras).

Test catalítico: furfural (16.6 mmol), ciclopentanona (8.3 mmol) y el catalizador (30% p/p) se mezclaron en un reactor autoclave de vidrio de 12 mL equipado con agitador, controladores de temperatura y presión, manómetro y válvulas para inyección de gases y extracción de muestras líquidas y gaseosas. Posteriormente, el reactor se llevó a la temperatura de trabajo (160-200°C) a 300 r.p.m. por el tiempo necesario. Finalizada la reacción, el crudo de reacción se trasvasó a un matraz de fondo redondo donde se añaden 50 mL de THF. Por último, se toma una muestra líquida y se analiza por GC-FID y GC-MS.

Resultados:

Los principales resultados obtenidos con los diferentes catalizadores ensayados se listan en la Tabla 1. Mientras que con el MgO se obtienen muy bajas conversiones y selectividades a los productos de condensación, con los óxidos mixtos Mg-Al se alcanzan conversiones de casi el 100%, a la vez que la selectividad al producto F₂C aumenta a medida que aumenta la relación Mg/Al en el material y, por ende, su basicidad, siendo el catalizador Mg/Al 6:1 el que arroja los mejores resultados (Tabla 1). Por otro lado, con CaO se obtienen rendimientos interesantes al producto F₂C, mientras que al introducir Al en los óxidos mixtos Ca/Al se observa una disminución de la basicidad y por lo tanto de la producción a F₂C. Por ende, la condensación transcurre adecuadamente en presencia de los sitios básicos del material Mg/Al 6:1 dando cuantitativamente el producto F₂C, observándose, además, que su actividad se mantiene tras dos re-usos, con sólo un leve descenso de la selectividad (**Fig. 1**).

Tabla 1. Resultados catalíticos para la obtención del condensado F₂C a partir de furfural y ciclopentanona.

Entrada	Catalizador	Conversión (%)		Selectividad (%)		BC (%)
		FUR	CPO	F ₂ C	FC	
1 ^a	MgO	10.0	9.0	15.0	17.0	99.0
2	Mg/Al 4:1	99.0	95.0	18.0	0.5	20.0
3	Mg/Al 6:1	99.0	94.0	95.0	2.0	98.0
4	Ca/Al 2.5:1	98.0	94.0	27.0	2.0	31.0
5	Ca/Al 3:1	14.0	22.0	57.0	52.0	98.0
6	CaO	93.0	93.0	90.0	0.0	92.0

^aReacción realizada en autoclave de acero reforzado. El resto de reacciones se han realizado en reactor de vidrio.

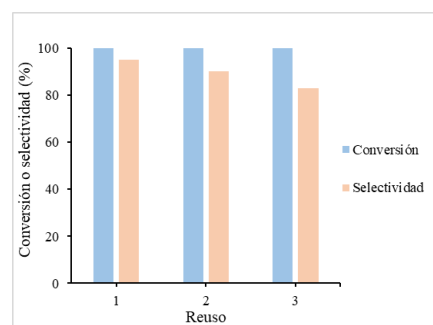


Figura 2. Reuso del catalizador Mg/Al 6:1 en la condensación de FUR y CPO.

Bibliografía

- (1) Liu, Q.; Zhang, X.; Zhang, Q.; Liu, Q.; Wang, C.; Ma, L. Synthesis of Jet Fuel Range Cycloalkanes with Cyclopentanone and Furfural. *Energy and Fuels* **2020**, *34*, 7149–7159.
- (2) Ao, L.; Zhao, W.; Guan, Y. shuang; Wang, D. kai; Liu, K. shuai; Guo, T. tian; Fan, X.; Wei, X. yong. Efficient Synthesis of C 15 Fuel Precursor by Heterogeneously Catalyzed Aldol- Condensation of Furfural with Cyclopentanone. *RSC Adv.* **2019**, *9*, 3661–3668.
- (3) Liu, Q.; Zhang, X.; Zhang, Q.; Liu, Q.; Wang, C.; Ma, L. Synthesis of Jet Fuel Range Cycloalkanes with Cyclopentanone and Furfural. *Energy Fuels* **2020**, *34*, 7149–7159.

Agradecimientos

Los autores agradecen la financiación recibida del MINCIU (PID 2021-125897).

CATALIZADORES DE NIQUEL SOPORTADO SOBRE HIDROXIAPATITA OBTENIDA A PARTIR DE RESIDUOS DE LA INDUSTRIA AZUCARERA. COMPORTAMIENTO EN LA REACCIÓN DE METANACIÓN DE CO₂.

D. Goma¹, M. Suffo², J.M. Pintado¹, M.A. Cauqui¹

¹ *Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica y Química Inorgánica. Instituto de Microscopía Electrónica y Materiales (Imeymat). Facultad de Ciencias. Universidad de Cádiz*

² *Departamento de Ingeniería Mecánica y Diseño Industrial, Escuela Superior de Ingeniería, Universidad de Cádiz.*

dani.gomajimenez@uca.es

La hidroxiapatita (HAP, Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂) es un material que encuentra numerosas aplicaciones, estando particularmente estudiadas las relacionadas con implantes óseos. No obstante, en los últimos años han aparecido un número importante de estudios en los que este material se emplea como soporte en catalizadores metálicos, particularmente en procesos como el reformado seco con metano o la depuración de contaminantes en medio acuoso, en los que se reivindican propiedades como su alta estabilidad térmica, baja solubilidad, propiedades ácido-base y capacidad para la movilidad de oxígenos.

Algunas de estas propiedades inciden de forma igualmente notable en los mecanismos comúnmente aceptados para la reacción de metanación de CO₂. Este proceso, que ha tomado especial relevancia en las últimas décadas por permitir el control de las emisiones de CO₂ mediante su combinación con hidrógeno producido por electrolisis del agua con electricidad renovable (*Power-to-Gas process*) y la consiguiente transformación en un combustible como el metano, ha sido ampliamente investigado sobre catalizadores de Ni disperso sobre diferentes tipos de soportes. Dichas investigaciones ponen claramente de manifiesto la intervención de estos soportes en el proceso de metanación, de forma directa o a través de la interacción con Ni. No obstante, son aún escasos los trabajos en los que se exploran las singulares propiedades de la hidroxiapatita para este fin. De esta manera, el objetivo principal de esta contribución es precisamente estudiar el comportamiento en la reacción de hidrogenación de CO₂ de catalizadores Ni/HAP.

Una de las contribuciones originales del trabajo es la preparación de la hidroxiapatita a partir de residuos generados en la industria azucarera. Esta industria genera una cantidad de residuos equivalente al 80% en peso de la materia prima empleada. Parte de estos residuos constituye el producto denominado Carbocal, compuesto básicamente por carbonato de calcio (>80% en peso). La hidroxiapatita se ha obtenido mediante fosfatización hidrotermal de CaCO₃ (Carbocal) a 200°C durante 24 horas, empleando cantidades apropiadas para obtener una relación Ca/P de 1,67 y ajustándose el pH a un valor de 7. Como fuente de P se empleó NaH₂PO₄. Además de los sistemas basados en HAP pura, se han preparado sistemas dopados con Ce y Pr, al objeto de incidir sobre las propiedades redox de los materiales obtenidos. Estos dopantes fueron incorporados en el soporte de HAP con una carga molar del 5% partiendo de los respectivos precursores de nitratos. El níquel (2% p/p) por su parte fue incorporado mediante impregnación humedad incipiente de la HAP hidrotermal pura y dopada con Ce y Pr.

La caracterización mediante DRX permitió confirmar la obtención de hidroxiapatita como fase principal, con un porcentaje de fosfato tricálcico tipo β (β-TCP) del orden del 25%.

Además, la espectroscopía infrarroja puso de manifiesto la presencia de especies carbonato de tipo B, resultantes de la sustitución parcial de grupos PO_4^{3-} por grupos CO_3^{2-} . En el caso de las muestras dopadas, la presencia tenue de picos de DRX correspondientes a las reflexiones de planos de las estructuras cúbicas del óxido de níquel y cerio y hexagonal del óxido de praseodimio confirmaría presumiblemente la buena dispersión de la fase soportada y la integración parcial de estos elementos en la estructura de la HAP.

El análisis textural de las muestras se ha realizado mediante la técnica de adsorción volumétrica de N_2 a la temperatura de ebullición del nitrógeno líquido (77K). Mediante esta técnica se ha caracterizado tanto la superficie específica (BET) así como el radio y volumen de poros presentes. En todos los casos analizados el volumen poroso de las muestras ha sido aportado mayoritariamente por poros en el rango de los mesoporos (2-50nm) mientras que las superficies específicas rondan entre los 24 y $37\text{m}^2/\text{g}^{-1}$. Las isotermas adquiridas pueden adscribirse al tipo IV con ciclos de histéresis de tipo H3 de acuerdo a la clasificación de la IUPAC, lo que es indicativo de porosidad intergranular.

La reducibilidad de estos materiales ha sido evaluada mediante la técnica de RTP en flujo de 5% H_2 /Ar desde temperatura ambiente hasta 900°C con un tratamiento previo consistente en calentamiento en flujo de 5% O_2 /He hasta 500°C para desorber agua y gases peradsorbidos. En todos los casos se ha observado la generación de un perfil complejo de reducción constituido por la reducción de especies de NiOx con diferente grado de interacción con el soporte y diferente tamaño. En el caso de los materiales dopados con Ce, estos provocarían una reducción más prematura de las especies de NiOx por efecto de la interacción NiOx-soporte.

En cuanto a la experimentación de actividad catalítica se ha elegido la reacción de hidrogenación de dióxido de carbono hasta metano (Reacción de Sabatier). Para ello, se han testado 150 mg de muestra diluida en SiC en reactores de cuarzo en flujo termostizados, desde 25°C hasta 500°C en escalones de 100°C y 30 minutos de duración. Como caudal de alimentación se ha empleado un flujo de 40 ml/min y composición $\text{H}_2:\text{CO}_2:\text{He}=4:1:95$.

Tabla 1. Relación de muestras objeto de estudio. % de conversión de CO_2 exhibido a 400°C¹.

Catalizador	Área (m^2/g)	Radio medio de poro (Å)	RTP- H_2 (mmol/g)	Conversión de CO_2 (%)	Selectividad a CH_4 (%)
Ni/HAP	32	305	0,74	46,8	78,1
Ni/5%Pr-HAP	24	303	0,81	42,6	25,9
Ni/5%Ce-HAP	37	172	1,09	50,7	82,3

Los resultados de conversión de CO_2 y selectividad a CH_4 a 400°C son mostrados en la tabla 1. En este sentido cabe destacar que todos los catalizadores de esta relación mostraron actividad en el rango entre 300-500°C. No obstante, es especialmente reseñable el comportamiento de la muestra dopada con Ce a 400°C, lográndose en este caso la mayor conversión de CO_2 y selectividad a CH_4 apoyado presumiblemente en la capacidad del Ce de incrementar la capacidad de adsorber CO_2 y como aceptor-donador de oxígeno.

Agradecimientos

Los autores de este trabajo agradecen a “Azucarera Iberia S.L.U.” y al grupo “Nueva Comercial Azucarera S.A.” el suministro de productos. Este trabajo está sufragado por el proyecto AGROCOM financiado por la Convocatoria de Grupos Operativos 2020 de la Junta de Andalucía (GOPC-CA-20-0004) y por el proyecto de plan estatal de generación del conocimiento y fortalecimiento científico y tecnológico del sistema de I+D+i en la modalidad de retos de la sociedad (PID2020-113006RB-I00).

**ESTUDIO DE CATALIZADORES Ni-Alcalino NO SOPORTADOS
PARA LA TECNOLOGÍA DE CONVERSIÓN INTEGRADA CO₂-SR
A PARTIR DE GASES DE EFECTO INVERNADERO**

**S. Essounani-Mérida, D. Alvial-Olave, S. Molina-Ramírez, M. Cortés-Reyes,
C. Herrera, M.A. Larrubia, L.J. Alemany**

*Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ciencias, Universidad de Málaga 29071, Málaga,
España
sofiaess@uma.es, luijo@uma.es*

La tecnología CO₂-SR es un proceso cíclico-alternante de captura-almacenamiento y regeneración-conversión de CO₂ para la producción de compuestos de valor añadido a partir de gases de efecto invernadero (CO₂ y CH₄). Es un proceso que integra la captura y la utilización de CO₂, lo que permite la conversión del CO₂ almacenado a través de la regeneración endotérmica del catalizador y la producción selectiva de gas de síntesis.

En esta tecnología el desafío es diseñar un material funcionalizado que pueda operar en un amplio rango de temperatura, conteniendo en la formulación un componente adsorbente de CO₂ a base de metales alcalinos y un componente redox metálico para la conversión de CO₂ como reacciones acopladas en un único reactor.

En este trabajo, se sintetizaron catalizadores bimetalicos no soportados mediante un método de coprecipitación asistida por ultrasonidos del precursor de Ni combinado con metales alcalinos y alcalino-térreos, K, Ca o Ba, con una relación atómica Ni:Alcalino=1:1 y añadiendo un 3 % peso de sílice coloidal (LUDOX HS-40) a la mezcla de precursores. Después de precipitación, el gel resultante fue lavado y secado en aire durante 10 horas y, posteriormente, calcinado en aire a 800 °C durante 4 h. Para los catalizadores NiBa, NiK y NiCa se determinó su A_{BET} y la capacidad de adsorción de CO₂ a baja temperatura (Tabla 1), y se realizó de la caracterización por DRX, FTIR y Raman.

Tabla 1. Caracterización de los catalizadores NiBa, NiK y NiCa.

Catalizador	A _{BET}	Capacidad de adsorción
	(m ² ·g ⁻¹)	de CO ₂ a 25 °C (mmolCO ₂ ·g ⁻¹)
NiBa	54	0.18
NiK	125	0.20
NiCa	124	0.28

Mediante un estudio ATG-ATD-MS se analizó el comportamiento de liberación y almacenamiento de oxígeno por ciclos de reducción y oxidación en régimen isoterma con pulsos alternos de H₂-He-O₂ en una termobalanza *SDT Q600* de *T.A Instrument* acoplada a un espectrómetro de masas *Pfeiffer Prisma QMS 200*. En la Figura 1, se presenta un esquema de la metodología experimental de pulsos alternados hasta saturación con purga intermedia de helio y los resultados del análisis termogravimétrico y la respuesta MS para el catalizador NiBa.

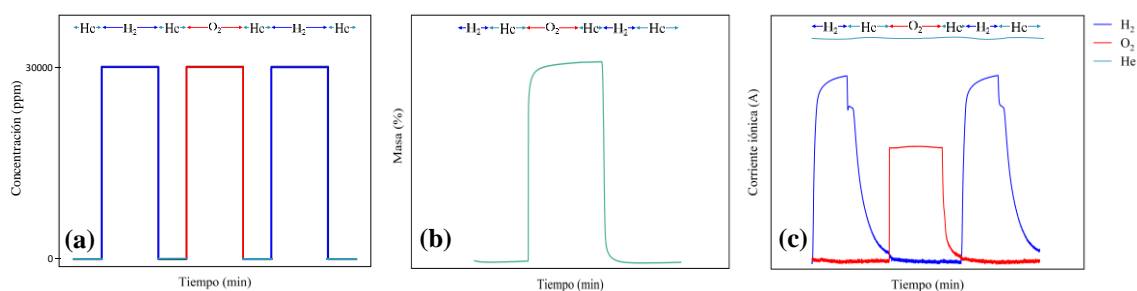


Figura 1. Esquema de los ciclos tiempo y etapas como metodología experimental (a); Perfil de análisis termogravimétrico (b) y respuesta masas de la actividad del catalizador NiBa en un ciclo de H₂-He-O₂ (c).

Los valores medios después de al menos 10 ciclos de liberación y almacenamiento de oxígeno a 600 °C para NiBa, NiK y NiCa y en función de la temperatura para el NiBa a 400, 600 y 700 °C se presentan en la Figura 2. Para los catalizadores utilizados en este estudio se ha detectado, en este número de ciclos, un valor medio constante de los moles liberados y almacenados de oxígeno en cada etapa y, como se aprecia en la Figura 2.a, no hay diferencias significativas para el NiK y NiCa, mostrando una superior capacidad de liberación de oxígeno para el sistema NiBa. Existe una dependencia de la temperatura con la capacidad de desorción y almacenamiento de oxígeno (Figura 2.b) como se registró para el catalizador NiBa alcanzando un valor máximo a la temperatura de 600-700 °C. Estos datos sugieren que el proceso está controlado por el equilibrio termodinámico de la reacción reversible $\text{NiO-BaO} \leftrightarrow \text{NiBaO} + 1/2 \text{O}_2$.

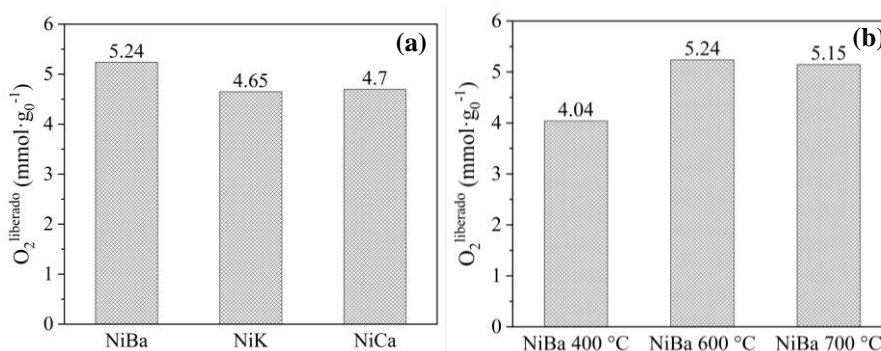


Figura 2. Capacidad de intercambio neto de oxígeno (expresada en moles de oxígeno respecto a la masa inicial del catalizador) de los catalizadores NiBa, NiK y NiCa a 600 °C (a) y del catalizador NiBa a 400, 600 y 700 °C (b).

Se ha comprobado cómo la incorporación de un segundo metal modifica la capacidad de intercambio, eliminación y regeneración de oxígeno y está correlacionada con la estructura intrínseca del material, y que la movilidad de oxígeno es reversible a alta temperatura. Los materiales Ni-Alk no soportados desarrollados, son una nueva generación de materiales para su uso en la tecnología cíclica de captura y regeneración de CO₂ y son capaces de movilizar y estabilizar vacantes de oxígeno para la activación del CO₂ y presentan funcionalidad redox para la regeneración del catalizador en la etapa de reducción con CH₄.

Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo financiero al Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades a través del proyecto PID2021-124098OB-I00.

LOW OXIDATION STATE Ru SITES STABILISED IN CARBON DOPED RuO₂ WITH LOW TEMPERATURE CO₂ ACTIVATION TO METHANE

C.Tébar-Soler¹, V. Martin-Diaconescu², L. Simonelli², A. Missyul², V. Perez-Dieste², I. Villar-García², J. B. Brubach³, P. Roy³, M. Lopez-Haro⁴, J. J. Calvino⁴, P. Concepción¹, A. Corma¹

¹ Instituto de Tecnología Química, Universitat Politècnica de València-Consejo Superior de Investigaciones Científicas (UPV-CSIC), Avenida de los Naranjos s/n, 46022 Valencia, Spain.

² CELLS - ALBA Synchrotron Radiation Facility, Carrer de la Llum 2-26, 08290 Cerdanyola del Vallès, Spain.

³ Synchrotron SOLEIL, AILES beamline, L'Orme des Merisiers, 91190 Saint Aubin, France.

⁴ Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica y Química Inorgánica. Facultad Ciencias. Universidad de Cádiz. Campus Río San Pedro. Puerto Real, 11510-Cádiz, Spain.

ctebsoe@upv.es

The generation of methane fuel using surplus renewable energy with CO₂ as the carbon source enables both decarbonisation and substitution of fossil fuel feedstocks (1). Methane represents one of the most promising choices, since its energy density exceeds that of H₂ by a factor of 3.2, and natural gas infrastructure and end-use technologies are already available (2,3). Unfortunately, using CO₂ as carbon source for its catalytic hydrogenation to methane, requires high temperatures for efficient activation of the CO₂ molecule. These high temperatures result in increased energy consumption and serious catalyst stability problems due to the aggregation of active metal sites and coke formation. Thus, one key step for establishing CO₂ circularity involves the capability of overcoming the kinetic barrier for activation of the very stable CO₂ molecule.

Here, we present a solid catalyst synthesized using a mild green hydrothermal synthesis that involves interstitial carbon doped into ruthenium oxide, enabling low oxidation state Ru cation stabilization and forming a ruthenium oxy-carbonate phase (labelled herein as RuO_xC_y) together with Ru metal (Ru⁰) that activates CO₂ and H₂ at low temperatures. The catalyst shows competitive methane production and selectivity compared to state-of-the-art Ru and Ni catalysts for the conversion of CO₂ into methane at 180°C, with excellent long term stability as shown in Figure 1. Furthermore, this catalyst is able to operate under intermittent power supply conditions, which couples very well with electricity production systems based on renewable energies.

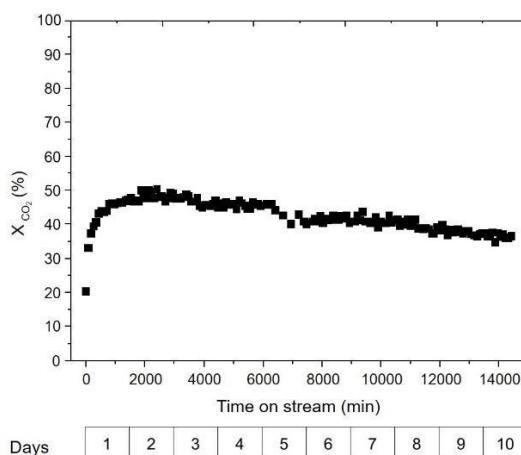


Figure 1. Catalytic performance of the as-prepared sample in the CO₂ hydrogenation to methane. Long-term catalyst stability, displaying the CO₂ conversion (X_{CO_2}) with time on stream over 10 days of operation. Reaction conditions: 180 °C, 20 bar and GSHV 24000 h⁻¹.

The structure of the catalyst and the nature of the ruthenium species have been characterized by combining advanced imaging and spectroscopic tools (i.e., XRD, XPS, XAS, TEM, STEM, and IR), at the macro and atomic scales highlighting the low oxidation state Ru sites (Ru^{n+} , $0 < n < 4$) as responsible for the catalytic activity. The presence of carbon atoms in the ruthenium oxide crystal lattice contributes to delaying its full reduction to the inactive Ru^0 phase. It is proposed that the structural distortion of the initial RuO_2 phase is related to the partial incorporation of carbon atoms coming from the glucose precursor during the hydrothermal synthesis accompanied by partial oxygen loss. The crystalline structure of the catalyst is confirmed by Synchrotron X-Ray Diffraction (SXRD), whose diffraction pattern shown in Fig. 2a does not match with that of rutile RuO_2 (Fig. 2b).

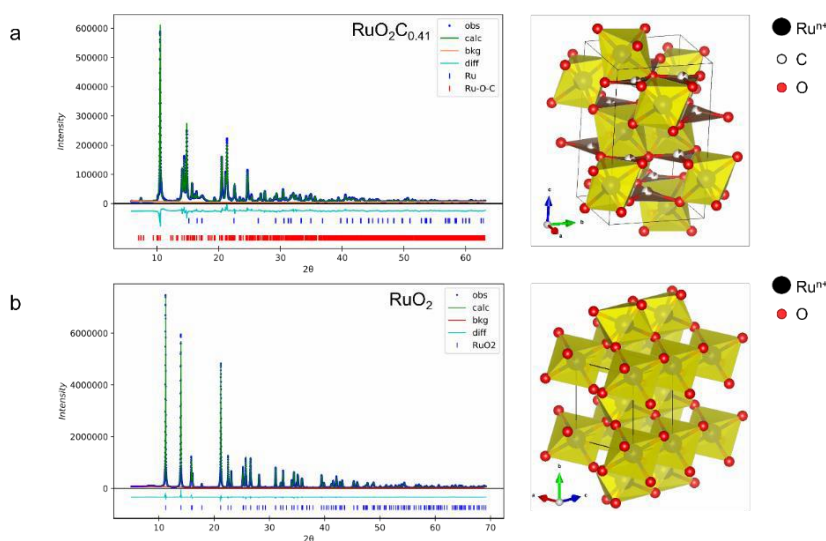


Figure 2. SXRD pattern and structure refinement of the as-prepared sample compared to RuO_2 . (Left) SXRD pattern and (right) crystal structure obtained from the synchrotron X-ray powder diffraction data of (a) the as-prepared sample containing the RuO_xC_y phase with an empirical formula of $\text{RuO}_2\text{C}_{0.41}$; and (b) RuO_2 (from Aldrich).

References

1. Gary Grim, R. *et al.* Transforming the carbon economy: Challenges and opportunities in the convergence of low-cost electricity and reductive CO_2 utilization. *Energy Environ. Sci.* **13**, 472–494 (2020).
2. Ghaib, K., and Ben-Fares, F.Z. Power-to-Methane: A state-of-the-art review. *Renew. Sust. Energy Rev.* **81**, 433–446 (2018).
3. Eveloy, V., and Gebreegziabher, T. A Review of Projected Power-to-Gas deployment scenarios, *Energies* **11**, 1824 (2018).

Acknowledgments

This research was funded by Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades, grants number PID2021-1262350B-C31, PID2020-113006-RB-I00, PID2019-110018GA-I00 MCIN/AEI/10.13039/501100011033; Generalitat Valenciana (GVA), grant number CIAICO/2021/2138; and Department of Economy, Knowledge, Business and University of the Regional Government of Andalusia, Project reference FEDER-UCA18-107139. This study forms part of the Advanced Materials programme and was supported by MCIN with funding from European Union Next Generation EU (PRTR-C17.11) and by Generalitat Valenciana (ref MFA/2022/016). C.T.S acknowledges the Polytechnical University of Valencia for the economic support through the grant of an FPI scholarship associated with the PAID programme “Programa de Ayudas de Investigación y Desarrollo”. XAS, XPS and XRD experiments were performed at the ALBA Synchrotron with the collaboration of ALBA staff. IR experiments were performed at the SOLEIL Synchrotron with the collaboration of SOLEIL staff.

WHEN THE CATALYTIC PYROLYSIS OF A REAL MIXTURE OF POST-CONSUMER PLASTIC WASTE MEETS WITH THE CURRENT ENERGY SCENERY.

F. Paucar-Sánchez, M.A. Martín-Lara, M. Calero, G. Blázquez, R.R. Solís, M.J. Muñoz-Batista

*Department of Chemical Engineering, University of Granada, Avda. Fuentenueva s/n Granada (Spain)
mariomunoz@ugr.es*

The contribution provides a valorization alternative for rejected plastic wastes from mechanical-biological treatment (non-recyclable material) *via* an in-situ catalytic pyrolysis process focused on the production of a liquid fraction with similar properties to traditional fuels (i.e., gasoline, kerosine, and diesel). Two catalytic structures were employed named Sepiolite and Montmorillonites, both K10 and K30, which after simple heat treatment to stabilize the structure, were characterized (data not included) to analyze the main properties affecting the catalytic activity and product yields. A whole screening of the products by analogy with hydrocarbon of the petroleum industry is presented. **Figures 1-3** provide ASTM distillation curves and fractions obtained for gasoline, kerosine, and diesel cuts. Such an approach allows a real evaluation of the studied technology in the current energy scenario.

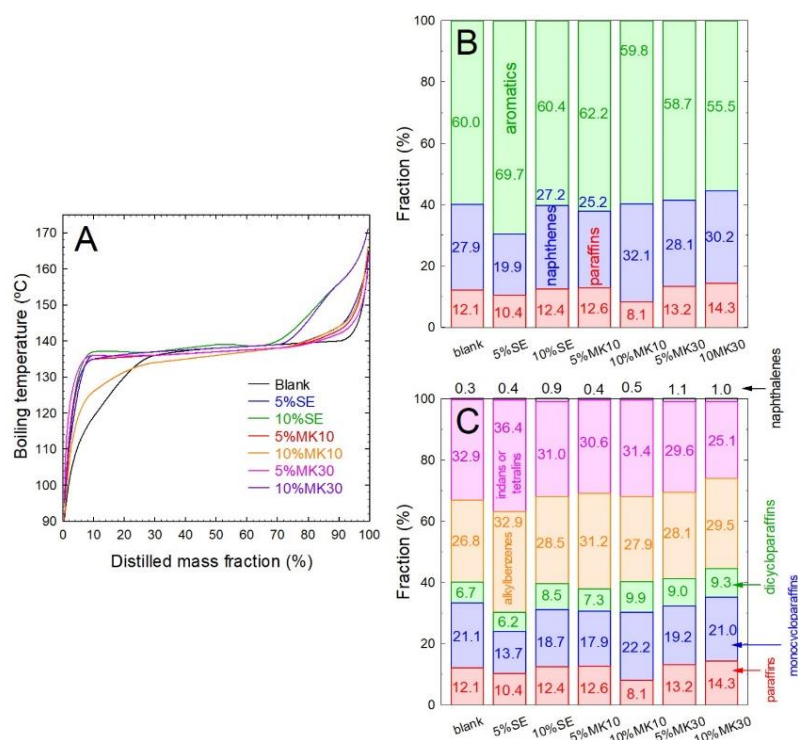


Figure 1. ASTM D86 distillation curve (A) Hydrocarbon group (B) and the hydrocarbon types (C) distributions from gasoline cut of the liquid fraction obtained by noncatalytic and catalytic cracking.

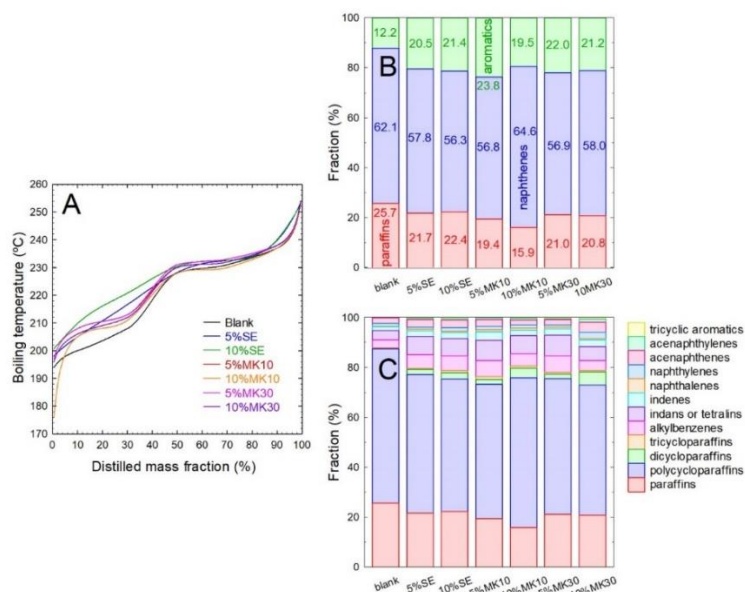


Figure 2. ASTM D86 distillation curve (A) Hydrocarbon group (B) and the hydrocarbon types (C) distributions from kerosine cut as Jet Fuel of the liquid fraction obtained by noncatalytic and catalytic cracking.

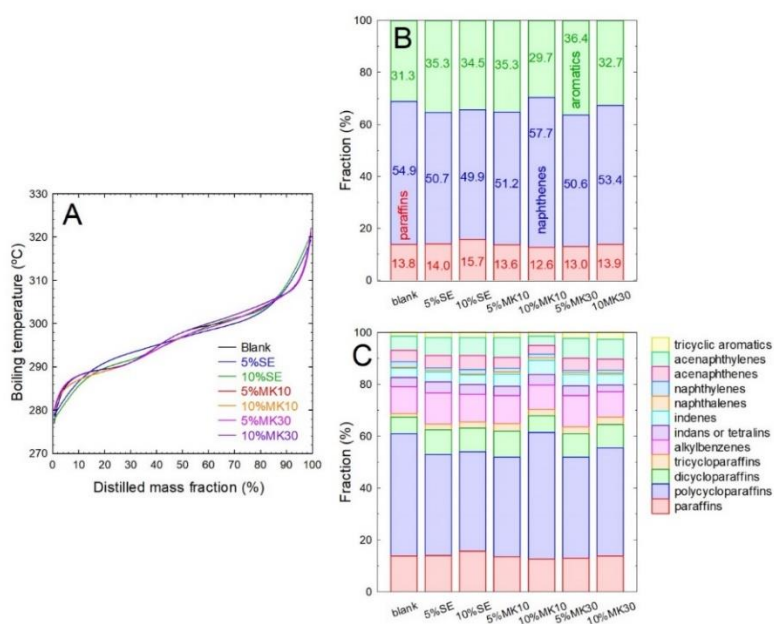


Figure 3. ASTM D86 distillation curve (A) Hydrocarbon group (B) and the hydrocarbon types (C) distributions from distillate fuel oil cut as a diesel of the liquid fraction obtained by noncatalytic and catalytic cracking.

The results indicate that at optimized operating conditions, the process could allow obtaining liquid products which can be part of the gasoline pool for blending with low-octane number naphtha, a fraction with similar properties to the diesel fraction, a kerosene fraction to be used as starting material for the production of petrochemical or the commonly called button fraction products with properties similar to the vacuum gas oil of petroleum industry (light and heavy gas oils) which could be processed in FCC refinery units.

Acknowledgements

This work has received funds from the project B-RNM-78-UGR20 (FEDER/Junta de Andalucía-Ministry of Economic Transformation, Industry, and Universities).

EFFECTO DE LA QUÍMICA SUPERFICIAL DEL CARBÓN EN EL DISEÑO DE CATALIZADORES Ru/C PARA LA TRANSFORMACIÓN DE ÁCIDO LEVULÍNICO EN γ -VALEROLACTONA

Z. Ruiz-Bernal, M.A. Lillo-Ródenas, M.C. Román-Martínez

Grupo MCMA, Depto. de Química Inorgánica e Instituto Universitario de Materiales (IUMA). Facultad de Ciencias. Universidad de Alicante, Alicante, E-03080, España.

mcroman@ua.es

Introducción

El agotamiento de los combustibles fósiles y los problemas medioambientales derivados de su uso han promovido la búsqueda de procesos para obtener productos químicos de forma más limpia y respetuosa con el medio ambiente. En este contexto, la carbonización hidrotermal de biomasa lignocelulósica en condiciones ácidas produce un material de carbón y, además, una disolución rica en ácido levulínico (AL). El AL es una molécula plataforma que puede transformarse en compuestos químicos de valor añadido como la γ -valerolactona (GVL), de alto interés en la industria química y petroquímica.

Los catalizadores Ru/C son adecuados para la transformación de AL en GVL, aunque en el uso de estos catalizadores existen aspectos por mejorar y comprender. Así, este trabajo se centra en el estudio de la influencia de las propiedades de los materiales de carbón (texturales, químicas y morfológicas) en los catalizadores Ru/C empleados en la mencionada reacción, analizando la posible simplificación de su proceso de preparación, y estudiando sus propiedades catalíticas en condiciones de operación suaves.

Experimental

Los soportes de carbón utilizados han sido los siguientes:

- IC-1 e IC-2: proporcionados por Immutrix Therapeutics (E.E.U.U.), tienen una morfología esférica (diámetros 0.1-0.2 mm y 0.5 mm, respectivamente), y se han obtenido mediante polimerización de resina de fenol-formaldehído.

-ACGE: proporcionado por Gun-Ei Chemical Industry (Japón), con morfología esférica (diámetro 0.1-0.5 mm) y preparado por activación de carbonizado de resinas fenólicas.

-SA-30 y WV-1100: carbones activados comerciales suministrados por MeadWestvaco (ahora Ingevity Corporation, E.E.U.U.). SA-30 es un polvo fino (<0.1 mm), mientras que WV-1100 presenta una morfología granular irregular (-1 mm, 10x25 mesh).

Además, de en su forma esférica, IC-1 y ACGE se han usado en forma molturada (IC-1g y ACGEg) con el fin de determinar la influencia de la morfología.

Los catalizadores se han preparado por impregnación de los soportes con una disolución acuosa de RuCl_3 de concentración apropiada para conseguir un 1% en peso de Ru (nominal). El tratamiento de reducción de los catalizadores se lleva a cabo en flujo de H_2 a 250°C durante 4h. Los catalizadores se han estudiado también sin la reducción previa con el fin de simplificar y abaratar el proceso de preparación de los mismos.

Los soportes y los catalizadores se han caracterizado mediante adsorción física de N_2 , TEM, XPS, DTP, RTP y valoración química. La reacción catalizada se ha estudiado a 70°C, 15 bar H_2 y 1 h empleando 0.445 mL de AL, 0.130 g de catalizador y 25 mL H_2O . Los productos de reacción se han analizado mediante HPLC.

Resultados y discusión

Los resultados de adsorción física de N_2 muestran diferencias significativas en las propiedades texturales de las muestras estudiadas. El estudio de la química superficial de los soportes muestra que los soportes esféricos (IC-1, IC-2 y ACGE) presentan un menor

contenido de grupos oxigenados que los carbones activados comerciales (SA-30 y WV-1100). El estudio mediante RTP ha mostrado que la temperatura de reducción es inferior para los catalizadores preparados sobre soportes con baja química superficial (Ru/IC-1, Ru/IC-2 y Ru/ACGE), con una primera reducción a 60-70°C, y una segunda a 110 y 130°C para Ru/IC-2 y Ru/ACGE, respectivamente. Para los catalizadores preparados sobre soportes con un mayor contenido en grupos oxigenados (Ru/SA-30 y Ru/WV-1100) la temperatura de reducción es de 150 y 160°C respectivamente, mostrando el importante efecto del soporte en la interacción con la fase activa.

En cuanto a los datos de TEM, estos muestran que todos los catalizadores reducidos presentan una buena dispersión y distribución de la fase metálica, con partículas de 2-3 nm.

Todos los catalizadores Ru/C que han sido reducidos previamente muestran un comportamiento catalítico similar, con un elevado rendimiento a GVL (~70%). Estos resultados permiten concluir que en todos los catalizadores reducidos las especies metálicas presentan la misma actividad. En cambio, los ensayos con los catalizadores Ru/C no reducidos muestran que aquellos preparados con los soportes IC-1, IC-2 y ACGE, con menor contenido en grupos oxigenados, son tan activos como sus homólogos reducidos. Por el contrario, los preparados con soportes que tienen un elevado contenido de grupos oxigenados (SA-30 y WV-1100) son considerablemente menos activos (Figura 1).

Los resultados de XPS y TEM de los catalizadores no reducidos tras su uso en reacción indican que bajo las condiciones de reacción tiene lugar la reducción *in-situ* de éstos, que, de acuerdo con los datos de RTP, está favorecida en los catalizadores preparados sobre IC-1, IC-2 y ACGE.

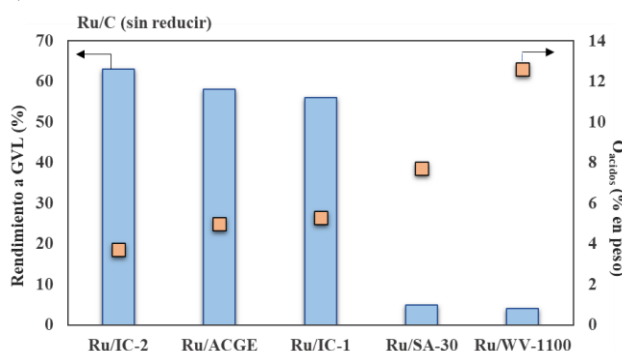


Figura 1. Rendimiento a GVL de los catalizadores no reducidos y el contenido de O de los soportes utilizados (mediante XPS).

Los catalizadores preparados sobre soportes esféricos y sobre éstos molidos (IC-1g y ACGEg) presentan una actividad similar. Así, es posible descartar la influencia de la morfología esférica, destacándose aún más la importancia de la química superficial.

Conclusión

Se han preparado catalizadores Ru/C eficientes para la transformación de AL en GVL en condiciones suaves de reacción (70°C). El tamaño de partícula de Ru depende en gran medida del contenido en grupos oxigenados superficiales de los soportes de carbón y se ha confirmado que la reducción del Ru tiene lugar de forma *in situ* durante la reacción, pudiéndose evitar la reducción de los catalizadores previa a su uso, especialmente en los soportes con menor química superficial. En estos últimos se generan partículas de mayor tamaño (2-3 nm), que parecen ser las más adecuadas para esta reacción de hidrogenación.

Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo financiero a los proyectos PID2021-123079OB-I00, proyecto financiado por CIN/AEI/10.13039/501100011033 y por FEDER A way of making Europe (Unión Europea), CIPROM/2021/070 (Generalitat Valenciana) y VIGROB-136 (Universidad de Alicante). También al Ministerio de Ciencia e Innovación por la beca pre-doctoral concedida (PRE2019-090049).

FOTO-DEGRADACIÓN-DESINFECCIÓN DE AGUAS REALES UTILIZANDO CATALIZADORES INMOVILIZADOS DE Ga₂O₃/TiO₂

E. Deza-Martí¹, P. Vidal², A. Garrido Schaeffer¹, M. Ferrer², M. Faraldos²

¹ UNMSM, Av. Carlos Germán Amezaga, 375, Lima, Perú,

² ICP-CSIC, Marie Curie, 2, 28049 Madrid

edezam@unmsm.edu.pe, mfaraldos@icp.csic.es

El tratamiento de efluentes acuosos contaminados e infectados mediante un proceso de fotodegradación catalítico es una forma económica y medioambientalmente sostenible para obtener agua de suficiente calidad para su reutilización [1]. Los sistemas fotocatalíticos combinados de TiO₂ y óxidos metálicos configura un esquema eficiente con energía multinivel, capaz de maximizar la captación de radiación solar y mejorar la eficiencia en la mineralización de contaminantes orgánicos [2]. El objetivo principal es la preparación de un fotocatalizador multifuncional activo capaz de mitigar simultáneamente la contaminación química y biológica en matrices reales de agua

Experimental

La evaluación de la actividad fotocatalítica se realizó burbujeando aire en matrices de 1L de agua desionizada MilliQ o agua del grifo, con la correspondiente concentración de contaminantes/microorganismos, irradiando con una lámpara de mercurio (Heraeus). Los catalizadores con 0-1% de Ga₂O₃/TiO₂ fueron sintetizados por vía solvo-termal. La actividad fotocatalítica se evaluó utilizando un reactor cilíndrico cerrado de Pyrex con entrada de aire, retirada de muestras y salida de gases. Una lámpara de mercurio refrigerada de 250 W (Heraeus) se sumergió concéntricamente al reactor. 1L de agua desionizada MilliQ o agua del grifo con 5, 10 y 20 mg·L⁻¹ de AMX, o una mezcla de pesticidas (metomilo, pirimetanil e imidacloprid 5 mg·L⁻¹ cada uno) fueron los medios de reacción. La evolución de la concentración de contaminantes con el tiempo de irradiación se cuantificó mediante HPLC. Para los experimentos de desinfección se cultivaron las bacterias *Escherichia Coli* hasta 10⁸ UFC, cuantificando su evolución por dilución seriada y recuento de colonias. La eliminación de contaminantes y microorganismos en oscuridad fue inferior al 5% de la concentración inicial.

Resultados

Los fotocatalizadores sintetizados se caracterizaron mediante DRX, isothermas de N₂, espectroscopia UV-Vis de reflectancia difusa, PL, FTIR y XPS (Tabla 1).

Tabla 1. Características de los fotocatalizadores sintetizados por método solvotermal.

Fotocatalizador	Fases cristalinas en DRX	S _{BET} (m ² ·g ⁻¹)	V _{poro} (cm ³ ·g ⁻¹)	Diámetro de poro (nm)	E _g (eV)
TiO ₂ _ST	anatasa, rutilo, brookita	97	0.05	2.2	3.08
0.1%Ga/TiO ₂ _ST	anatasa, rutilo, brookita,	109	0.06	2.2	3.07
0.5%Ga/TiO ₂ _ST	óxido de galio	136	0.07	2.1	3.08
1%Ga/TiO ₂ _ST		178	0.16	3.5	3.08

El soporte de fibra de vidrio presenta actividad fotocatalítica, sin embargo, la inmovilización de TiO₂ en este soporte consigue una significativa mejora en la eliminación de amoxicilina y pesticidas (Figura 1A) que llega al 100% con la incorporación de pequeñas cantidades de óxido de galio en la composición del fotocatalizador (Figura 1B). Un aumento en la proporción de óxido de galio consigue mejorar la cinética de la reacción, pero no reduce los

tiempos de eliminación de manera importante. La actividad se mantuvo al 100% durante 4 ciclos consecutivos (Figura 1C).

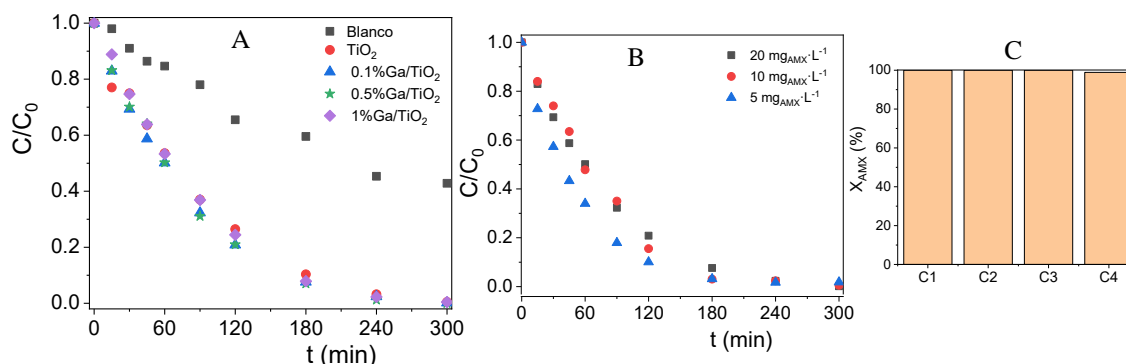


Figura 1. A) Efecto de la composición del catalizador en la fotodegradación de 20 mg_{AMX}·L⁻¹. B) Efecto de la concentración de amoxicilina en el fotocatalizador 0.1%Ga/TiO₂. C) Durabilidad: Fotodegradación de AMX (5mg·L⁻¹) durante cuatro ciclos consecutivos.

Los experimentos en agua real y radiación solar mostraron total eficiencia en la eliminación completa de los compuestos peligrosos primarios y de *E. Coli*. La actividad del fotocatalizador inmovilizado de 0.5%Ga/TiO₂ mostró descontaminación y desinfección simultáneas completas de los efluentes.

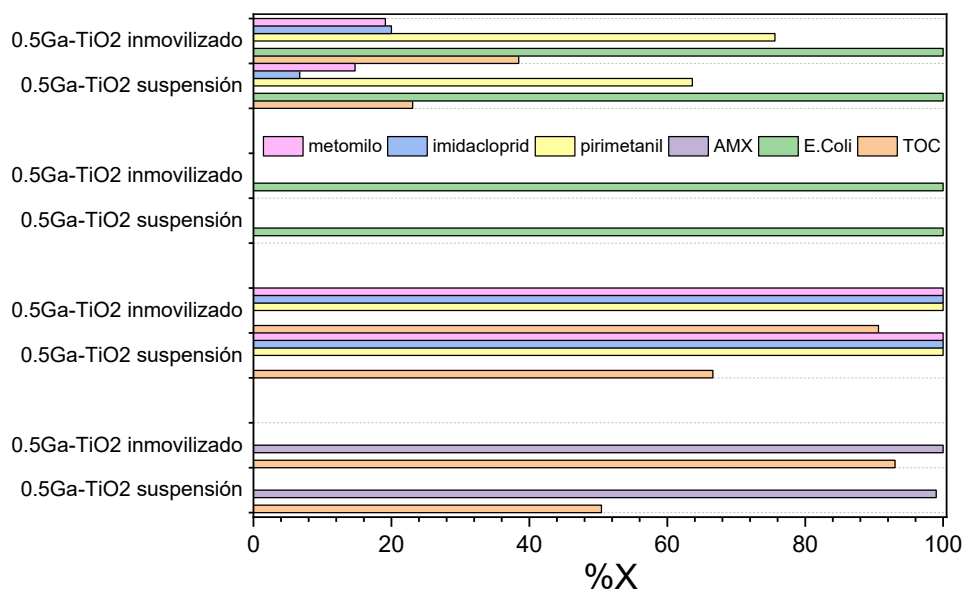


Figura 2. Eficiencia de fotodegradación y desinfección solar en aguas reales.

Conclusiones

Los catalizadores inmovilizados de Ga₂O₃/TiO₂ consiguieron la eliminación total de contaminantes y *E. Coli* en matrices acuosas reales con elevados valores de mineralización. El rendimiento fotocatalítico de descontaminación y desinfección se mantuvo en los experimentos de larga duración.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado por el programa iCOOP de CSIC (COOPA20443). Los autores agradecen a la Unidad de Apoyo a la Investigación del ICP-CSIC por el soporte en la caracterización de los materiales.

References

- [1] H.N.C. Dharma, J. Jaafar, N. Widiastuti, H. Matsuyama, S. Rajabsadeh, M.H.D. Othman, M.A. Rahman, N.N.M. Jafri, N.S. Suhaimin, A.M. Nasir, et al. *Membranes* 2022, 12, 345. <https://doi.org/10.3390/membranes1203034>
- [2] N. Ellepola, G. Rubasinghege, *Environments* 2022, 9, 77. <https://doi.org/10.3390/environments9070077X>.

INCORPORACIÓN DE FOTOCATALIZADORES EN POLIAMIDA

J. Midón^{1,2}, E. Piera³, M.A. Caballero³, R. Mallada^{1,2}

¹*Dpto. Ingeniería. Química y Tecnologías del Medio Ambiente. Universidad de Zaragoza*

²*Instituto de Nanociencia y Materiales de Aragón. CSIC-Universidad de Zaragoza*

³*Sociedad Anónima Minera Catalano Aragonesa (SAMCA)*

jmidon@unizar.es

Introducción

La poliamida 6 PA también conocida como nylon-6 es un material polimérico sintético muy utilizado en muchos campos industriales debido su bajo coste, su capacidad superior para formar fibras, su buena resistencia mecánica y su gran estabilidad química y térmica. La incorporación de TiO₂ a este material es habitual mejorando el blanqueo de la fibra y dotándole de protección ante la radiación UV, además, si se incorpora una fase catalíticamente activa hablaríamos de nanocomposites de PA con capacidad para degradar compuestos orgánicos, como el sudor con la luz.

En el estado de la técnica aparecen textiles con propiedades foto-catalíticas, los catalizadores son aplicados sobre tejidos en forma de acabado superficial en todos los casos. La posibilidad de integrar en la matriz polimérica de la fibra los foto-catalizadores supondría una ventaja fundamental respecto a la tecnología actual, de cara a no perder material catalítico por uso, roce o lavado, que es un problema serio con los textiles catalíticos actuales, tanto por la pérdida de actividad y durabilidad que esto supone, como por lo que ocurre con las partículas catalíticas que se pierden, que pueden ser respiradas o terminar en el medio ambiente.

El objetivo de este trabajo es la incorporación del catalizador comercial Evonik Aeroxide TiO₂ P25® en films de PA, logrando una elevada carga y al mismo tiempo una buena dispersión del fotocatalizador. Una vez incorporado el siguiente objetivo es demostrar que incluso estando encapsulado en el interior del film, el fotocatalizador es accesible para la degradación de compuestos orgánicos.

Experimental

Se han utilizado tres métodos diferentes para incorporar el catalizador con una carga final de un 5% peso: i) mezcla física de 5% catalizador P25 con grana de PA y extrusión de film en extrusora piloto monohusillo obteniendo film de PA con 5% P25 (mezcla+MH) ii) mezcla en fundido de 10% catalizador P25 con la grana de PA. Extrusión de film de la mezcla diluida con más PA en extrusora piloto monohusillo obteniendo film de PA con 5% P25 (MB+MH) iii) mezcla de 10% catalizador P25 con el monómero caprolactama bajo agitación vigorosa (900rpm) en etapa previa al proceso de polimerización de PA. Extrusión de film del polímero sintetizado diluido con más PA, en extrusora piloto monohusillo obteniendo film de PA con 5% P25 (SINT+MH). El espesor de los films se midió con un equipo manual Baxlo 4000/FILM, con un campo de medida 1 mm, lectura 0,01 mm, sensibilidad 0.001 mm. El contenido en sólido en el film se midió mediante análisis termogravimétrico. La distribución del Ti en los films y la composición se evaluó mediante espectroscopia electrónica de barrido SEM y análisis EDX. La actividad fotocatalítica de los films se midió en una disolución de 200 mL de azul de metileno MB, 10µM, en la que se sumerge un film de 35 cm². La solución se irradia con un LED UV 365 nm de alta intensidad a una distancia de 9,65 cm, (irradiancia=100W/m²) y T^a=25°C.

Resultados

La Figura 1 muestra las imágenes de SEM para los tres tipos de muestras preparadas. La muestra Mezcla+MH presenta grandes aglomerados de catalizador que se pueden observar a simple vista, se trata de un film transparente con grumos blancos dispersos del orden de

200 a 500 micras. Cuando se introduce la carga en forma de “masterbatch” (MB+MH) la dispersión mejora notablemente y el film pasa a tener un color blanquecino, no obstante, todavía es posible observar algunos agregados del orden de 50 micras. Finalmente, cuando la carga se introduce en el proceso de polimerización la distribución es totalmente homogénea, se trata de un film blanquecino en el que visualmente no se distinguen aglomerados. En la imagen de SEM a mayores magnificaciones (x10000) tomada con el detector de electrones retrodispersados (abajo en la Figura 1) se observan puntos más claros distribuidos homogéneamente que corresponden al Ti de mayor peso molecular. En el caso de las dos primeras muestras solamente se observan alguno de estos puntos más claros ya que la mayoría del TiO_2 se encuentra en forma de aglomerados.

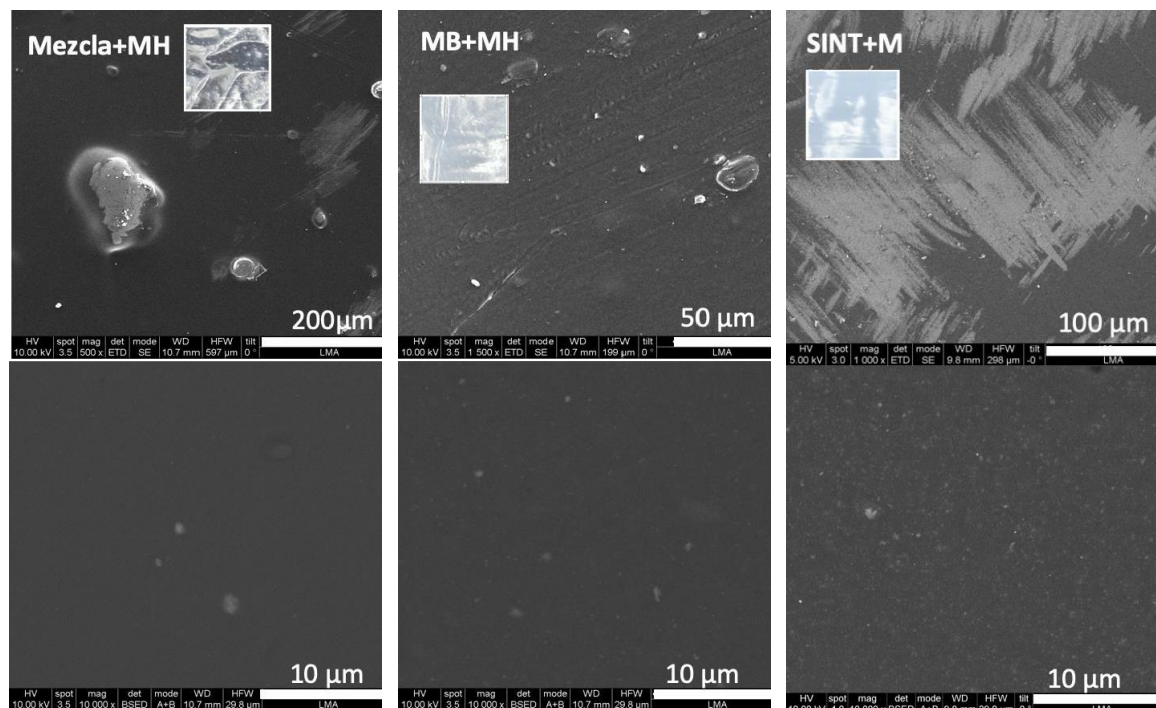


Figura 1. a) Imágenes SEM, a diferentes magnificaciones, de los tres tipos de muestras PA+P25 preparadas. Arriba detector electrones secundarios. Abajo detector retrodispersados El inserto en las imágenes de arriba corresponde al detalle de una fotografía de la muestra correspondiente.

Las características de las muestras estudiadas se muestran en la Tabla 1 y los resultados de ensayos de actividad catalítica en la Figura 2. La conversión al cabo de tres horas es prácticamente despreciable en el caso de los films blancos y ésta aumenta progresivamente según va mejorando la dispersión del catalizador. De esta manera hemos podido demostrar que es posible integrar el catalizador dentro del film polimérico, y que hay accesibilidad a la superficie del mismo.

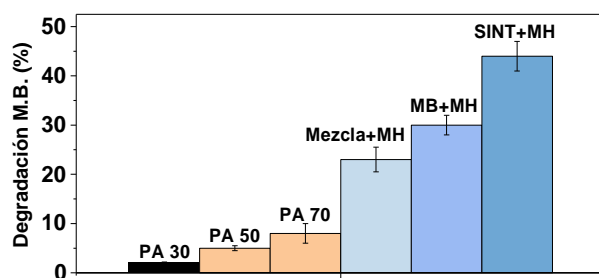


Figura 2. Degradación de MB para las diferentes muestras

Agradecimientos

Los autores agradecen la ayuda a la financiación del doctorado Industrial de J. Midón en el proyecto DIN2020-011551 del Ministerio de Ciencia e Innovación.

Tabla 1. Características de las muestras evaluadas catalíticamente

Muestra	Espesor (μm)	% peso TiO_2 TGA	% peso TiO_2 EDX
PA-30	30	0	0
PA-50	50	0	0
PA-70	70	0	0
Mezcla+MH	130	4,8 ± 0,2	2,8 ± 2,6
MB+MH	80	4,9 ± 0,1	3,5 ± 1,7
SINT+MH	50	4,6 ± 0,2	4,4 ± 0,5

ESTUDIO DE LAS CONDICIONES DE OPERACIÓN DEL PROCESO DE METANACIÓN MEJORADA CON ABSORCIÓN DE H₂O MEDIANTE ÓXIDO DE CALCIO

Y. García, I. Martínez, G. Grasa

*Grupo de Investigaciones Medioambientales, Instituto de Carboquímica (ICB-CSIC), C/ Miguel Luesma Castán, 4, 50018, Zaragoza
y.garcia@icb.csic.es*

Actualmente, los combustibles fósiles siguen siendo la principal fuente de energía, siendo el gas natural uno de los que se prevé que siga aumentando su consumo con los años. Este hecho unido a su contribución a las emisiones de CO₂ a la atmósfera hacen que se haya despertado el interés hacia tecnologías alternativas y renovables para la producción de nuevos combustibles sintéticos obtenidos a partir de procesos catalíticos y biológicos (Coppola et al., 2021). Uno de los procesos más prometedores para la producción de Gas Natural Sintético (GNS) es la metanación asistida con absorción de H₂O (SEM, del inglés *Sorption-Enhanced Methanation*), que propone llevar a cabo la eliminación del vapor de agua generado en las reacciones de metanación mediante un absorbente. Esta absorción de agua produce un desplazamiento de los equilibrios hacia la producción de metano, disminuyendo las reacciones secundarias y permitiendo operar en condiciones más suaves de presión y temperatura que la metanación convencional (Haije et al., 2014).

En este trabajo se ha llevado a cabo la búsqueda de una ventana de operación para el proceso SEM utilizando un gas de síntesis (i.e. H₂, CO, CO₂) proveniente de un proceso de gasificación de biomasa como materia prima. Como materiales funcionales para este proceso, se han estudiado catalizadores comerciales de metanación basados en Ni, debido a su compromiso en términos de actividad, selectividad y bajo precio (Coppola et al., 2021), y CaO obtenido a partir de caliza calcinada como absorbente de H₂O, debido a que presenta un mecanismo de reacción simple con cinética rápida, tiene un coste bajo y es fácil de transportar y almacenar (Zhao & Zhang, 2020). Sin embargo, la afinidad que presenta el CaO por el CO₂ para formar CaCO₃ incluso a temperaturas moderadas y bajas concentraciones de CO₂, penaliza el rendimiento global a CH₄. Por lo tanto, se ha estudiado la posibilidad de incluir una etapa previa de acondicionamiento del gas de síntesis donde convertir el CO₂ presente en el gas en CO y/o incluir una etapa de regeneración del CaCO₃ formado y recuperar el CO₂ de la forma más eficiente posible.

En cuanto a los resultados obtenidos del estudio del material de CaO, se ha determinado que su capacidad de absorción de agua es aproximadamente constante e igual a 0.3 mgH₂O/mgCaO en el rango de temperatura de 200°C a 300°C. En el mismo rango de temperatura, se ha estudiado efecto de la presencia de CO₂ en mezclas compuestas por H₂O y CO₂, y se ha determinado que se produce una disminución considerable de la capacidad de absorción de H₂O ya que tiene lugar la reacción de carbonatación, probablemente entre el Ca(OH)₂ y el CO₂. A continuación, se ha estudiado el funcionamiento conjunto de los materiales propuestos en un micro-reactor de lecho fijo a escala de laboratorio. En este estudio, se ha determinado que la ratio absorbente/catalizador óptima para el proceso es una relación másica 1:1 y se ha establecido 275°C como temperatura de reacción ya que cumple el compromiso entre actividad del catalizador y capacidad de carbonatación. A su vez, se ha estudiado el efecto de la composición de la alimentación con diferentes proporciones de H₂, CO y CO₂, lo que ha permitido corroborar que cuando se alimenta CO₂ al proceso se produce

una disminución del rendimiento global a CH_4 debido a que tiene lugar la reacción de carbonatación y, además se ha demostrado que la proporción de H_2 adecuada en la alimentación es la estequiométrica con respecto al CO (i.e. 3). En conclusión, con las condiciones óptimas determinadas en este trabajo se demuestra el funcionamiento del proceso SEM para los materiales propuestos, obteniéndose conversiones de CO cercanas al 100% y pureza de CH_4 cercana al 90% tal y como se observa en el perfil de concentración de los gases en SEM según Figura 1.

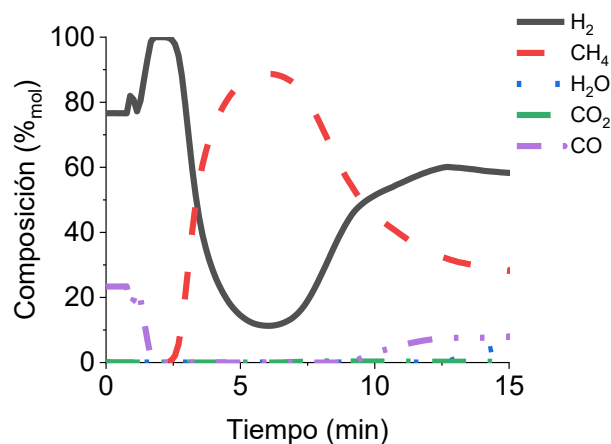


Figura 1. Perfil de concentración de los gases en SEM (la estabilización de los gases corresponde al intervalo 0-2.5 minutos). Condiciones: ratio másica 1:1 CaO/Cat , mezcla estequiométrica de H_2/CO como alimentación a velocidad espacial 0.5 $\text{kgCO}/\text{kgCat}\cdot\text{h}$, 275°C y presión atmosférica

Agradecimientos

Isabel Martínez agradece la ayuda RYC2019-026929-I financiada por MCIN/AEI/10.13039/501100011033 y por el FSE invierte en tu futuro, y al CSIC por la ayuda de atracción de talento recibida.

Referencias

- Coppola, A., Massa, F., Salatino, P., & Scala, F. (2021). Evaluation of two sorbents for the sorption-enhanced methanation in a dual fluidized bed system. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 11(1), 111–119. <https://doi.org/10.1007/s13399-020-00829-4>
- Haije, W. G., Walspurger, S., Elzinga, G. D., Dijkstra, J. W., & Saric, M. (2014). Sorption enhanced methanation for substitute natural gas production: Experimental results and thermodynamic considerations. 242, 379–386. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.12.045>
- Zhao, H., & Zhang, M. (2020). Research progress of CaO -based absorbents prepared from different calcium sources. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 474(5). <https://doi.org/10.1088/1755-1315/474/5/052058>

MATERIALES SILÍCEOS MESOPOROSOS ÁCIDOS CON DIFERENTE ESTRUCTURA Y TAMAÑO DE PORO PARA LA PRODUCCIÓN DE PRECURSORES DE COMBUSTIBLES SOSTENIBLES DE AVIACIÓN

A. Martín, E. Arribas, M. Paniagua, G. Morales, J.A. Melero

Grupo de Ingeniería Química y Ambiental, Universidad Rey Juan Carlos, C/ Tulipán s/n, 28933 Móstoles, Madrid, España
antonio.martin.rengel@urjc.es

El transporte aéreo europeo ha duplicado sus emisiones de CO₂ en poco más de 15 años, pasando de los 82 millones de toneladas emitidas en el año 1990 a las 173 del año 2017. Esta tendencia se espera que vaya en aumento en los próximos años dado que se prevé un incremento en el número de vuelos dentro del espacio europeo cercano al 40% para el periodo 2017-2040 [1,2]. En este contexto, la Comisión Europea ha planteado la necesidad de reducir las emisiones del transporte aéreo en un 50% para 2050 con respecto a los valores de 2005. Para poder lograr este objetivo, se han propuesto varias alternativas, entre ellas el desarrollo de combustibles sostenibles de aviación (SAF) que reemplacen los tradicionales combustibles de aviación de origen fósil. Los biocombustibles avanzados procedentes de la valoración de residuos lignocelulósicos ofrecen numerosas ventajas por el bajo coste y la alta disponibilidad de la materia prima. La transformación de azúcares lignocelulósicos en moléculas plataforma, vía conversión química, aparece como uno de los métodos con mayor potencial para lograr estos objetivos.

La condensación aldólica es un tipo de reacción química versátil y ampliamente utilizada para construir enlaces C-C mediante la unión de dos compuestos que contengan grupos carbonilo en la que, al menos, uno de ellos, contenga un hidrógeno α reactivo. Para esta aplicación es necesario que los aductos resultantes de la condensación aldólica se encuentren dentro del rango C₉-C₁₅ ya que es el rango habitual de los combustibles de aviación. Sin embargo, estos productos de condensación contienen oxígeno e insaturaciones que provocan un menor rendimiento energético y una menor estabilidad química y térmica. Por lo tanto, se hace necesaria una posterior reacción de hidrogenación (HDO) para transformar estos aductos en carburante de aviación. Por otra parte, las reacciones de condensación aldólica pueden catalizarse por vía ácida o básica.

Durante las últimas dos décadas, los materiales silíceos mesoporosos ordenados han sido ampliamente utilizados como soportes de catalizadores heterogéneos debido a sus excelentes propiedades, tales como una elevada área superficial, y distribuciones de tamaño de poro estrechas con estructura y tamaño de poro variable [3]. El tamaño de poro de los materiales silíceos mesoporosos se puede expandir usando agentes de hinchamiento durante la síntesis, variando las condiciones de síntesis o modificando la fuente de silicio. De esta forma, el uso de soportes silíceos con una estructura más abierta o un tamaño de poro más amplio presenta un elevado potencial para, por un lado, lograr incorporar un mayor número de especies activas al catalizador y, por otro, garantizar la accesibilidad a estos centros activos resultantes.

En esta contribución, se ha estudiado la autocondensación de ciclohexanona como molécula tipo derivada de la biomasa para la producción del correspondiente aducto de 12 átomos de carbono, utilizando como catalizadores materiales silíceos mesoestructurados con diferentes estructuras y tamaños de poro, y funcionalizados con grupos sulfónicos. La molécula C₁₂ obtenida es un potencial precursor para la producción de SAF mediante un posterior proceso de hidrogenación.

Los soportes seleccionados para este estudio son tres materiales silíceos mesoestructurados con diferente estructura y tamaño de poro. En concreto se han sintetizado dos soportes con estructura hexagonal plana y diferente tamaño de poro (SBA-15 y LP-SBA-15) y un material con estructura cúbica (SBA-16). La incorporación de los grupos ácidos se ha realizado mediante un proceso de anclaje utilizando como agente de funcionalización el organosilano 2,4-clorosulfonilfeniletiltriclorosilano y como agente de intercambio, ácido clorhídrico.

Como ya se ha indicado, la reacción en la que se han utilizado estos catalizadores ácidos es la autocondensación de ciclohexanona (CH) para obtener los isómeros C₁₂, 2-(1-ciclohexenil)-ciclohexanona (DM1) y 2-ciclohexilidenciclohexanona (DM2) (Figura 1A). Las condiciones de reacción han sido seleccionadas teniendo en cuenta que es necesario evitar la formación de aductos de mayor peso molecular, ya que estarían fuera del rango habitual de los combustibles de aviación.

La Figura 1B muestra las isotermas de adsorción/desorción de nitrógeno a 77K de los soportes sintetizados para incorporar la función ácida. Todas las isotermas presentan ciclos de histéresis tipo IV demostrando la naturaleza mesoporosa de los materiales. El tamaño de poro de los materiales sintetizados muestra un amplio rango de tamaños, entre los 75 Å del material SBA-16 y los 130 Å del material LP-SAB-15. En el presente trabajo se ha evaluado la influencia de todas estas características estructurales (morfología, estructura y tamaño de poro) en la actividad catalítica de la reacción de autocondensación de ciclohexanona, tomando como referencia catalizadores comerciales similares (resinas sulfónicas).

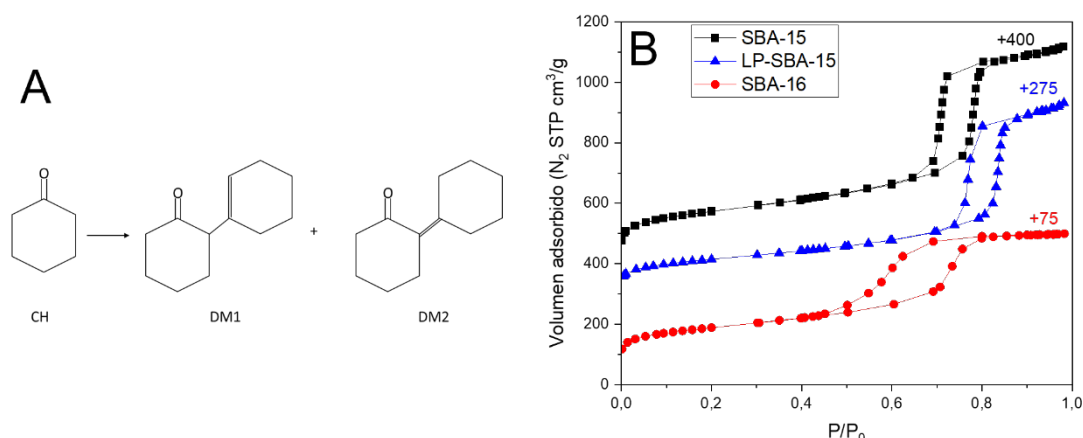


Figura 1. (A) Esquema de reacción de autocondensación de ciclohexanona (CH) para obtener 2-(1-ciclohexenil)-ciclohexanona (DM1) y 2-ciclohexilidenciclohexanona (DM2); (B) isotermas de adsorción/desorción de N₂ a 77K de los soportes silíceos sintetizados.

Agradecimientos

Los autores agradecen la financiación económica obtenida por parte de Ministerio de Ciencia e Innovación a través del proyecto SAFADCAT con número PID2021-122334OB-I00 para la realización de esta investigación.

[1] European Aviation Environmental Report (2019) – EASA, Eurocontrol, EEA.

[2] Statistical pocketbook (2019). Mobility and Transport. European Commission.

[3] J. Arnaldo et al. (2021), Synthesis, functionalization, and environmental application of silica-based mesoporous materials of the M41S and SBA-n families: a review, *Journal of environmental chemical Engineering*, 9, 105259.

DESARROLLO DE PROCESOS DE SÍNTESIS DE BIOCOMBUSTIBLES LÍQUIDOS AVANZADOS

C. Peinado, D. Liuzzi, J. M. Campos Martín, P. Reñones, S. Rojas
 Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (CSIC). C/ Marie Curie, 2, 28049, Madrid
 cristina.peinado@csic.es

La obtención de energía y productos con independencia de las fuentes fósiles es un objetivo común de muchos países que evitaría una gran parte de las emisiones de gases contaminantes y de efecto invernadero. Aunque se están produciendo crecientes esfuerzos por electrificar la mayoría de los sectores, lo que eliminaría totalmente estas emisiones si la electricidad se produce a partir de fuentes renovables, la descarbonización de algunos de ellos, como ciertos medios de transporte, pasa por la utilización generalizada de biocombustibles compatibles con una economía circular del carbono (figura 1). En este trabajo se presentan algunas de las diferentes líneas de trabajo en las que el Grupo de Energía y Química Sostenibles centradas en el desarrollo de catalizadores y procesos para la producción de varios de estos biocombustibles.

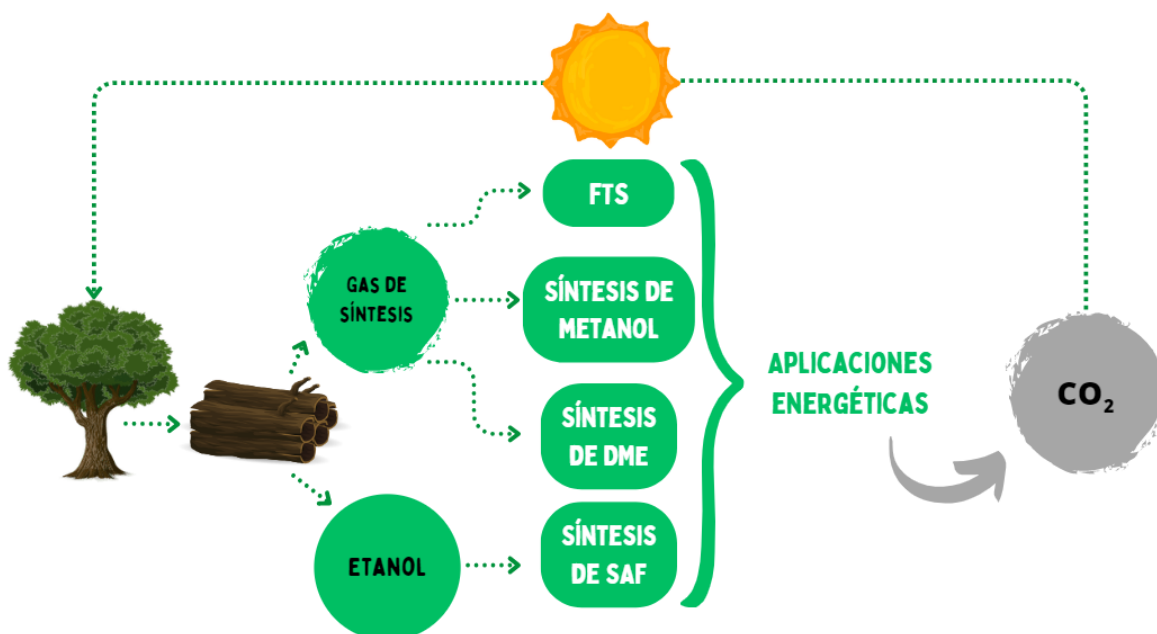


Figura 1. Procesos de obtención de biocombustibles líquidos avanzados estudiados en el grupo de Energía y Química Sostenibles del Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, y su integración en la economía circular del carbono.

Una de las líneas de trabajo se centra en el desarrollo de catalizadores para procesos de transformación de gas de síntesis procedente de gasificación de biomasa, obteniéndose diversos biocombustibles líquidos. Estos procesos incluyen la síntesis de Fischer-Tropsch (FTS), la síntesis de metanol y la de dimetiléter (DME). Para la FTS se han estudiado catalizadores de Ru, altamente activos para este proceso, dopados con Fe y Co para disminuir el contenido de Ru. Además, se ha estudiado esta reacción aplicando tecnologías de membrana para poder alimentar H_2 a lo largo del reactor y así mantener la relación estequiométrica $CO-H_2$ en el lecho. Para la síntesis de metanol, los estudios se centran en la

mejora de catalizadores Cu-ZnO-Al₂O₃ para que puedan operar en condiciones de alta presencia de CO₂ en el reactor. También se han estudiado distintas formas de operación en las que se pretende regular la relación CO₂/CO durante el proceso por medio de la reacción de desplazamiento de agua inversa (r-WGS). En cuanto a la síntesis de DME, el proceso estudiado es el de síntesis directa, en el que en un solo paso se obtiene DME a partir de gas de síntesis. Para este proceso se están estudiando distintas mezclas de catalizadores para síntesis de metanol (CZA) y de deshidratación de metanol, consistentes en materiales ácidos como la γ -Al₂O₃ o heteropoliácidos. En relación con este proceso también se ha estudiado la eliminación de agua del medio de reacción *in situ* para favorecer el aumento de la conversión de CO₂, que supone un gran límite termodinámico. Gran parte de estos estudios se han realizado en el marco proyecto europeo FLEDGED, finalizado recientemente.

En otra línea de trabajo se está estudiando la producción de biocombustibles sostenibles de aviación (SAF) a partir de bioetanol. Este proceso consta de distintas etapas de reacción: una primera etapa de deshidratación, en la que el bioetanol se transforma en bioetileno; dos etapas consecutivas de oligomerización del bioetileno purificado, obteniéndose olefinas con un número de átomos de carbono comprendido entre 10 y 16; y finalmente una etapa de hidrogenación de estas olefinas en la que se obtienen las parafinas correspondientes. Para las distintas reacciones se aplicarán catalizadores heteropoliácidos, basados en Ni, resinas de intercambio iónico y de Pt, Pd o Ni sobre C, respectivamente. La primera etapa de reacción de este proceso ya ha sido demostrada a escala piloto en el marco del proyecto europeo URBIOFIN, utilizándose un catalizador basado en ácido fosfowolfrámico desarrollado en el grupo.

Tanto la síntesis directa de DME y la de SAF se estudiarán próximamente a escala piloto en sendas unidades de producción, demostrándose estos procesos en un entorno real (TRL 7) como parte del proyecto CSIC-Biorrefina, dependiente de la PTI Transener+. Estas plantas piloto formarán parte de una biorrefinería desarrollada por distintos grupos de investigación pertenecientes a dicha PTI, en la que se partirá de residuos agrícolas y en la que, además de los citados biocombustibles, se producirán otros a través de FTS o por tratamiento de lignina, así como bioproductos como el furfural procedente de hemicelulosa.

Agradecimientos

Los autores agradecen la financiación del MCIN con fondos NextGenerationEU de la Unión Europea (PRTR-C17-I1) dentro de los Planes Complementarios con CCAA (Área de Energía e Hidrógeno Verde) y se han llevado a cabo dentro de la Plataforma Temática Interdisciplinar del CSIC (PTI+) Transición Energética Sostenible+ (PTI-TRANSENER+). Los estudios presentados en este trabajo se han realizado en el marco del proyecto FLEDGED (nº grant 727600), financiado por la Unión Europea, y en el marco del proyecto URBIOFIN (nº grant 745785), financiado por la Bio-Based Joint Undertaking, ambos bajo el programa H2020.

CATALIZADORES DE Ni PARA LA OBTENCIÓN DE BIOCOMBUSTIBLES MEDIANTE LA HIDRODESOXIGENACIÓN DE GUAIACOL

A.Casado, M.D.González, J.J.Carvajal, Y.Cesteros

*Universitat Rovira i Virgili, Departament de Química Física i Inorgànica, C/ Marcel·lí Domingo, 1, 43007 Tarragona, España
anna.casado@urv.cat*

El desarrollo de tecnologías para producir energía y productos químicos a partir de recursos renovables, como alternativa a los derivados del petróleo, ha fomentado la valorización de la biomasa. La lignocelulosa es la biomasa renovable más abundante y menos costosa, contiene tres polímeros: celulosa, hemicelulosa y lignina [1]. Una forma interesante de valorizar los residuos de biomasa lignocelulósica es la síntesis de carbones mesoporosos ordenados (CMO), que permite la obtención de carbones con tamaño de poro controlado mediante el uso de una plantilla [2]. Otro procedimiento para valorizar la biomasa es a través de la hidrodesoxigenación (HDO) para producir hidrocarburos. La HDO de la lignina se estudia principalmente utilizando compuestos modelo como el guaiacol [3]. Curiosamente, cuando X. Wang et al. estudiaron la HDO de guaiacol a ciclohexano a bajas temperaturas (140 °C, 2,5 h) sobre catalizador Ni/SiO₂ mezclado con zeolita H-β, obtuvieron un rendimiento de ciclohexano del 91,7 %. Los principales productos obtenidos a temperaturas de reacción inferiores a 200°C se indican en la **Figura 1** [4].

Este trabajo tiene como objetivo preparar y caracterizar diferentes catalizadores de Ni soportado en CMO, arcillas mesoporosas y diferentes tipos de H-zeolitas para evaluar su actividad catalítica en la HDO de guaiacol a ciclohexano.

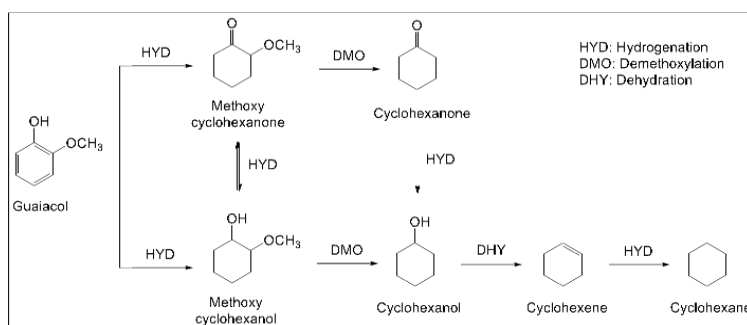


Figura 1. Hidrodesoxigenación catalítica de guaiacol a productos de alto valor añadido, a baja temperatura.

El CMO se preparó mediante impregnación de SBA-15 con extracto de lignina (fracción de biomasa de cáscaras de almendra proporcionada por Unió Nuts (Reus, Tarragona)), carbonización a 650 °C y eliminación de plantilla con NaOH. El CMO se impregnó con Ni(NO₃)₂ (28% Ni) y se calcinó a 450 °C durante 2,5 h

para obtener Ni/CMO. La hectorita mesoporosa, previamente sintetizada [5], y las comerciales β-zeolita, ZSM-5 y montmorillonita K-10 fueron protonadas mediante intercambio iónico con NH₄NO₃ y posterior calcinación [5] (H-hectorita, H-β, H-ZSM5 y H-MK10). SBA-15, β-zeolita y montmorillonita K-10 se sulfonaron mediante reflujo con microondas usando como agente sulfonante CSPTMS [5] (S-SBA15, S-Naβ y S-MK10). Se añadió aluminio mediante post-síntesis a SBA-15 para lograr un Si/Al de 20 [5] (Al-SBA15). H-hectorita, H-MK10, H-ZSM5, H-β y Al-SBA15 se impregnaron con Ni y se calcinaron mediante el mismo procedimiento que con el CMO, y se redujeron con H₂ (400 °C, 4 h) para obtener los correspondientes catalizadores. Los soportes se caracterizaron mediante DRX, TEM, valoración potenciométrica y/o desorción de ciclohexilamina mediante TGA [5] (**Tabla 1**). Los catalizadores se caracterizaron mediante DRX, TEM, fisisorción de N₂ y TGA. La reacción de HDO se realizó en las condiciones descritas en la Figura 3.

El difractograma de Ni/CMO mostró la presencia de un 83% de Ni reducido además de NiO_x (17%) (**Figura 2a**), demostrando las propiedades reductoras de CMO, mientras que el de

Ni/H- β evidenció una total reducción. Los resultados de TEM confirmaron una buena dispersión de nanopartículas de Ni (10-30 nm) sobre los canales mesoporosos ordenados de CMO (**Figura 2b**).

Tabla 1. Acidez de los catalizadores preparados, * medida con valoración o + con desorción de ciclohexilamina mediante TGA.

Muestras	Acidez (meq. H ⁺ /g muestra)
Ni/CMO	0,06*
Ni/H- β	0,74 ⁺
Ni/CMO & H- β	0,84 ⁺
Ni/CMO & S-Na β	0,32*
Ni/CMO & S-MK10	0,40*
Ni/CMO & S-SBA15	0,02*

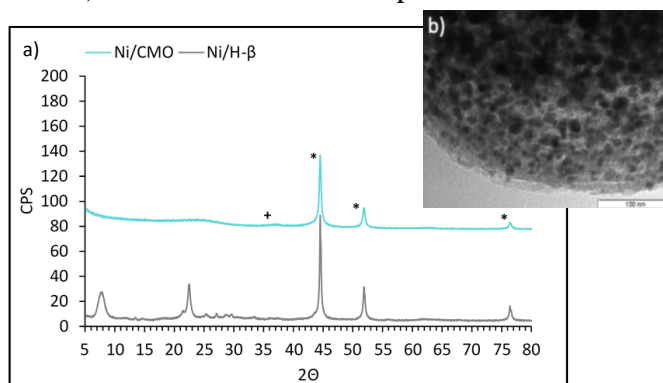


Figura 2. a) DRX de catalizadores de Ni, * fase NiO_x y * fase Ni, b) Imagen TEM de Ni/CMO.

La **Figura 3** muestra los resultados catalíticos. Al utilizar 100 mg de los catalizadores Ni/H-hectorita, Ni/H-MK10, Ni/H-ZSM5, Ni/Al-SBA15 o Ni/CMO se logró una conversión total de guaiacol pero la selectividad mayoritaria fue hacia metoxiciclohexanol (MCH) (58-55 %). Por el contrario, cuando se utilizó Ni/H- β el producto principal fue ciclohexano (62 %), lo que significa que la desmetoxilación del MCH fue exitosa en presencia de una mayor cantidad de centros ácidos de Brønsted (**Tabla 1**). Al mezclar físicamente Ni/CMO y zeolita H- β (100 mg : 100 mg), aumentó a un 78 % la selectividad a ciclohexano con una conversión total. La mezcla física de Ni/CMO con otros materiales (H-MK10, H-ZSM5, S-NaBeta, S-MK10 y S-SBA15) dio una alta conversión en todos los casos pero sólo las mezclas realizadas con H- β , S-Na β y S-MK10 resultaron en una alta selectividad hacia el ciclohexano (78 %, 24 % y 46 % respectivamente). Por tanto, podemos concluir que la cantidad y fuerza de centros ácidos de Brønsted (**Tabla 1**) es clave para favorecer la HDO del guaiacol a ciclohexano. Estos resultados catalíticos muestran que es posible la valorización de la biomasa mediante la síntesis de catalizadores y la obtención de biocombustibles.

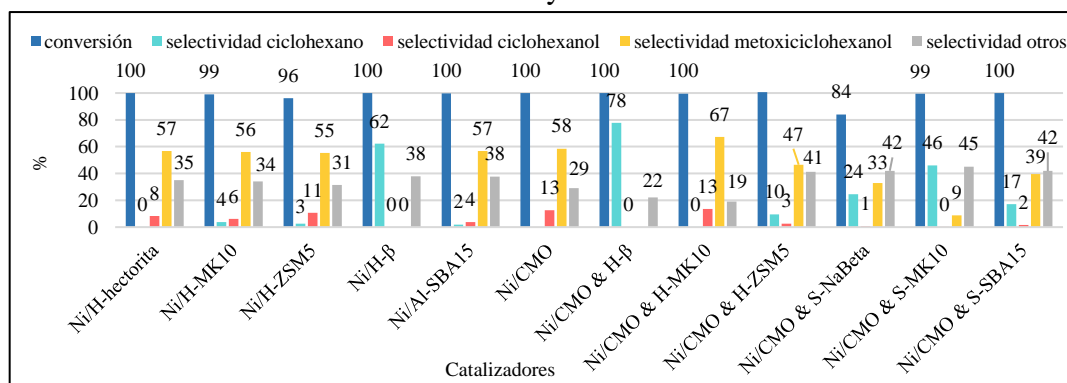


Figura 3. Resultados catalíticos para la HDO del guaiacol, a 180 °C durante 1 h y 30 bares de H₂.

Referencias

- [1] C. Xu, E. Paone, D. Rodríguez-Padrón, R. Luque, F. Mauriello. Chem. Soc. Rev. 49 (2020) 4273-4306.
- [2] M. Enterría, J.L. Figueiredo. Carbon, 108 (2016) 79-102.
- [3] A. Kumar, Anushree, J. kumar, T.Bhaskar. J. Energy Inst. 93 (2020) 235-271.
- [4] X. Wang, S.Zhu, S. Wang, Y. He, Y. Liu, J. Wang, W. Fan, Y. Lv, RSC Adv. 9 (2019) 3868-3876.
- [5] M.D. González Candela. Revalorización catalítica de glicerina para una obtención más respetuosa con el medio ambiente de aditivos para combustibles. Tesis Doctoral, Universitat Rovira i Virgili, Tarragona (2011).

Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado por el proyecto PID2019-110735RB-C22 financiado por MCIN/AEI/10.13039/501100011033, y por el proyecto 2022/20 financiado por la Diputación de Tarragona. A. Casadó agradece a La Generalitat de Catalunya la ayuda FISDUR 00181 2021.

CATALYTIC DEHYDRATION OF SYNTHETIC HIGHER ALCOHOLS TO HIGHER ETHERS OVER TUNGSTATED ZIRCONIA

L. Latorre-Valverde¹, A. Rodríguez-Gómez¹, G. Prieto¹

¹*Instituto de Tecnología Química, Universitat Politècnica de València-CSIC, Valencia, Spain.*

prieto@itq.upv.es

Introduction

One of the EU's most important commitments for 2050 is to achieve net-zero greenhouse gas emissions by drastically reducing net carbon footprint associated with transport, which currently accounts for ca. 30% of the global emissions. The de-fossilisation of specific transport sectors, particularly heavy-duty and long-haul ground transport, shipping, and aviation, relies on the availability of high energy density and carbon-neutral liquid fuels. Higher oxygenate compounds, aliphatic alcohols and particularly their aliphatic ether derivatives stand out as potential synthetic fuel components, due to their exceptional capacity to reduce volatile tailpipe organics and soot emissions compared to paraffinic fuels, owing to their mildly oxygenated chemical formula. Moreover, higher ethers have exceedingly high energy densities and cetane index, making them an appealing alternative to fossil diesel fuels.

The present work is framed within the context of the EU E-TANDEM project, which aims to develop a disruptive hybrid catalytic process to produce higher-oxygenate diesel-like e-fuels for the marine and heavy-duty transport sectors directly from CO₂, water and renewable power. The new e-fuel production concept integrates three major catalysis branches: high-pressure electrocatalysis syngas production coupled to a tandem catalytic e-syngas conversion encompassing solid thermo-catalysis for hydrocarbon synthesis (olefin-selective Fischer-Tropsch reaction) with molecular chemo catalysis for *in situ* oxo-functionalisation (olefin reductive hydroformylation reaction) [1]. Synthetic Fischer-Tropsch higher (C₄₊) alcohols are the starting point to produce higher ether derivatives through the catalytic bimolecular alcohol dehydration. A major goal is to attain high selectivity and yield to ethers while minimizing the monomolecular dehydration side-reaction to olefins. Herein we study the dehydration reaction of C₆ model alcohols using strong solid acid WO_x/ZrO₂ catalysts. Moreover, we address the effect of the co-processing of branched and linear alcohol isomers, and their molar ratio in the mixture, on the dehydration rate and reaction selectivity.

Experimental

(i) Catalyst synthesis: a series of WO_x/ZrO₂ catalysts with different tungsten surface density (ranging from 3 to 15 W at·nm⁻²) were synthesised by wet impregnation of ammonium metatungstate, (NH₄)₆H₂W₁₂O₄₀, over an amorphous zirconium oxohydroxide, ZrO_x(OH)_{4-2x}. After evaporation in a rotatory evaporator, the powders were dried and air-calcined at 333K and 973K, respectively. **(ii) Characterization:** as-synthesized catalysts were analysed by XRD to qualitatively identify the relative amounts of tetragonal and monoclinic ZrO₂ phases in the calcined materials and to detect the presence of bulk-type tungsten oxide (WO₃). **(iii) Catalytic studies:** the catalysts were tested in the dehydration of C₆ alcohols in a stainless-steel autoclave for high throughput testing under a single set of conditions (T = 423 K, P_{N₂} = 50 bar, 1000 rpm, 20 h). The dehydration reaction was carried out with both linear 1-hexanol and branched 2-methyl-1-pentanol substrates, and mixtures thereof, representative for alcohol educts obtained by reductive hydroformylation of Fischer-Tropsch (C₅) α-olefins. Liquid products and reactants were analysed by gas chromatography, with 1-octanol as internal standard, in a Shimadzu GC 2010 Plus-MS

equipped with an HP5 column, an FID detector for hydrocarbons detection and a quadrupole mass analyser.

Results and discussion

High tungstate dispersion was shown to be important for higher acid site density an activity, reaching an optimum performance at WO_x surface density slightly above the theoretical surface monolayer. As shown in **Figure 1**, XRD diffraction patterns showed tetragonal ZrO_2 to dominate in all WO_x/ZrO_2 catalysts after calcination, as opposed to the monoclinic allotrope which is most stable for pure ZrO_2 at the applied annealing temperatures. At W contents between 6.7 and 9.1 $\text{W}_{\text{at}/\text{nm}^2}$, the onset of WO_3 crystallites is detected, signalling the WO_x monolayer content. The latter W content maximized the alcohol dehydration rate for tests with 1-hexanol. While 1-hexanol showed a high selectivity to etherification (>97%), the branched 2-methyl-1-pentanol showed notably lower (ca. sevenfold) dehydration reactivity and selectivity to ether (ca. 50%)(Figure 1a), likely due to the methyl substituent at the β -carbon which promotes monomolecular dehydration to hexenes. Remarkably, the co-processing of both alcohols favoured cross-etherification to asymmetric ethers (Figure 1b), increasing the conversion rates for the branched alcohol in the presence of the linear isomer. The results offer good prospects for the selective catalytic production of higher ether fuels from synthetic (e-)alcohols.

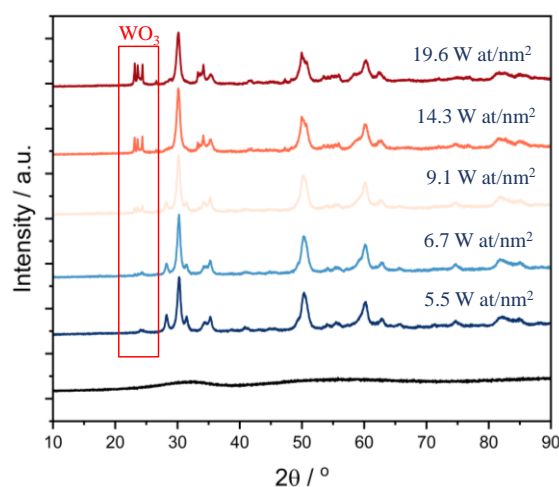


Figure 1. XRD diffractogram of WO_x/ZrO_2 catalysts with different surface W contents.

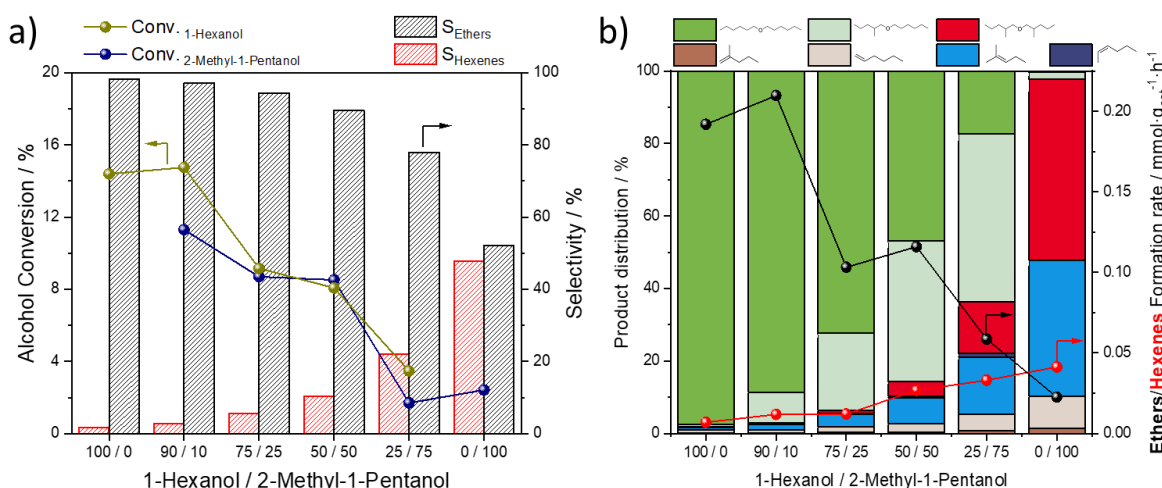


Figure 2. Catalytic performance of the ($9 \text{ W}_{\text{at}/\text{nm}^2}$) WO_x/ZrO_2 in the dehydration of different 1-hexanol / 2-methyl-1-pentanol mixtures. (a) Alcohol conversion and selectivity to C_{12} ethers and hexenes; (b) (a)symmetric ethers and hexenes distribution and formation rate.

References

[1] Jeske K, Rösler T, Belleflamme M, Rodenas T, Fischer N, Claeys M, Leitner W, Vorholt A, Prieto G. Direct Conversion of Syngas to Higher Alcohols via Tandem Integration of Fischer–Tropsch Synthesis and Reductive Hydroformylation. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2022 61(31).

Acknowledgements: The research leading to the results presented herein was funded by the European Union under grant number 101083700 (E-TANDEM).



OXIDATIVE UPGRADING OF FURFURAL TO SUCCINIC ACID USING DIFFERENT Au/MgAlZr CATALYSTS DERIVED FROM HYDROTALCITE-LIKE PRECURSORS

N. Dib^{1,2}, R. Bachir¹, C. Zoulikha Tabet Zatla, S. Bedrane¹, Gi.a Blanco Montilla², J.J. Calvino Gamez²

Calvino Gamez²

¹*Catalysis and Synthesis in Organic Chemistry Laboratory, Faculty of Sciences, University of Tlemcen – Algeria*

²*Materials Science and Metallurgical Engineering and Inorganic Chemistry, Faculty of Science, University of Cadiz – Spain*
nikel.dib13@gmail.com

Abstract

In recent decades, the world's population has rapidly increased annually, resulting in the consumption of huge amounts of conventional non-renewable petroleum-based resources at an alarming rate. The scarcity of such resources will shut down the corresponding industries and consequently have negative effects on the wellbeing of humanity. Accordingly, to combat the forthcoming crises and to serve the ever-growing demands, seeking potentially sustainable resources such as geothermal [1], wind [2], solar [3, 4], and biomass [5-7] have become an active field of study. Currently, lignocellulosic biomass, one of the world's most plentiful resources, is acknowledged as a cost-effective material that has drawn great interest from many researchers since it has substantial energy potential [8] as well as containing useful C5 and C6 sugars [9]. These C5 and C6 sugars are the key reactants for production of the valuable 16- platform chemicals such as 5-hydroxymethyl furfural, furfural [10], levulinic acid, succinic acid, and fumaric acid, all of which are crucial intermediates for synthesizing high-value bio- based chemicals and polymers.

Succinic acid (SA) has been predicted to make a significant contribution to the global bio-based economy soon since it serves as a C4 building block that is used in a wide spectrum of industries, including biopolymers, solvents, and pharmaceuticals.

Layered double hydroxides (LDH) are an important class of lamellar ionic solids possessing similar structure to that of brucite layers [11]. These cationic layers consist of divalent and trivalent cations which gives them an overall positive charge which is counterbalanced by the intercalated anionic species [12].

Apart from the classical LDH having M^{2+}/M^{3+} cations in the brucite like layers there are also other systems reported to contain M^+/M^{3+} , M^{2+}/M^{4+} and $M^{2+}/M^{3+}/M^{4+}$ in the positive layers [13]. In addition, the nature of the interlayer anions can also be varied from organic to inorganic, simple to complex anions, polyoxometalates, biomolecules, etc [14].

Because of these flexible properties in terms of chemical compositions, LDHs have been widely studied in literature, particularly with respect to applications in heterogeneous catalysis in taking advantages of their unique tunable basic properties and surface area. They also find their use as composite applications, catalyst precursors, adsorbents for environmental remediation, as well as carriers for biological materials, photocatalysis, photochemistry, biomedical science, electrochemistry, magnetization, and polymerization [15-17].

In our case we have prepared the LDH type $Mg^{2+}Al^{3+}Zr^{4+}$ and we used them to study the oxidative synthesis of succinic acid from biomass-derived furfural compounds by using a heterogeneous basic catalyst with hydrogen peroxide (H_2O_2). The catalysts were well characterized by Infrared, X-ray Diffraction, N_2 adsorption/desorption, SEM and TEM.

References

1. Sun, F., et al., Geothermal energy development by circulating CO_2 in a U-shaped closed loop geothermal system. *Energy Conversion and Management*, 2018. 174: p. 971-982.
2. Yang, Y., et al., Triboelectric nanogenerator for harvesting wind energy and as self-powered wind sensor system. *ACS nano*, 2013. 7(10): p. 9461-9468.
3. Johnson, J., Growth in global solar energy capacity tops coal. *Chemical & Engineering News*, 2017. 95(40): p. 23-23.
4. Lang, F., et al., Perovskite solar cells with large-area CVD-graphene for tandem solar cells. *The journal of physical chemistry letters*, 2015. 6(14): p. 2745-2750.
5. Ma, Y., et al., An insight into the selective conversion of bamboo biomass to ethyl glycosides. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2017. 5(7): p. 5880-5886.
6. Ye, W., et al., 2D cocrystallized metal-organic nanosheet array as an efficient and stable bifunctional electrocatalyst for overall water splitting. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019. 7(21): p. 18085-18092.
7. Dehabadi, L., et al., Miscanthus biomass for the sustainable fractionation of ethanol-water mixtures. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2017. 5(4): p. 2970-2980.
8. Shen, F., et al., Mechanochemical-assisted production of 5-hydroxymethylfurfural from high concentration of cellulose. *Cellulose*, 2020. 27: p. 3013-3023.
9. Corma, A., S. Iborra, and A. Velty, Chemical routes for the transformation of biomass into chemicals. *Chemical reviews*, 2007. 107(6): p. 2411-2502.
10. Wang, Z.-K., et al., Lignocellulose fractionation into furfural and glucose by $AlCl_3$ -catalyzed DES/MIBK biphasic pretreatment. *International journal of biological macromolecules*, 2018. 117: p. 721-726.
11. Cavani, F., F. Trifiro, and A. Vaccari, Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications. *Catalysis Today*, 1991. 11(2): p. 173-301.
12. Rives, V. and M.a.A. Ulibarri, Layered double hydroxides (LDH) intercalated with metal coordination compounds and oxometalates. *Coordination chemistry reviews*, 1999. 181(1): p. 61-120.
13. Rives, V., Layered double hydroxides: present and future 2001: Nova Publishers.
14. Bergaya, F. and G. Lagaly, Handbook of clay science 2013: Newnes.
15. Vaccari, A., Preparation and catalytic properties of cationic and anionic clays. *Catalysis Today*, 1998. 41(1-3): p. 53-71.
16. Xue, Z., et al., Zirconium-cyanuric acid coordination polymer: highly efficient catalyst for conversion of levulinic acid to γ -valerolactone. *Catalysis Science & Technology*, 2016. 6(14): p. 5374-5379.
17. Das, S., S.K. Dash, and K. Parida, Kinetics, isotherm, and thermodynamic study for ultrafast adsorption of Azo dye by an efficient sorbent: ternary $Mg/(Al+Fe)$ Layered double hydroxides. *ACS omega*, 2018. 3(3): p. 2532-2545.

VARIABLES QUE AFECTAN AL REORDENAMIENTO DEL ANILLO FURÁNICO DE 5-HIDROXIMETILFURFURAL CON CATALIZADORES DE Ni

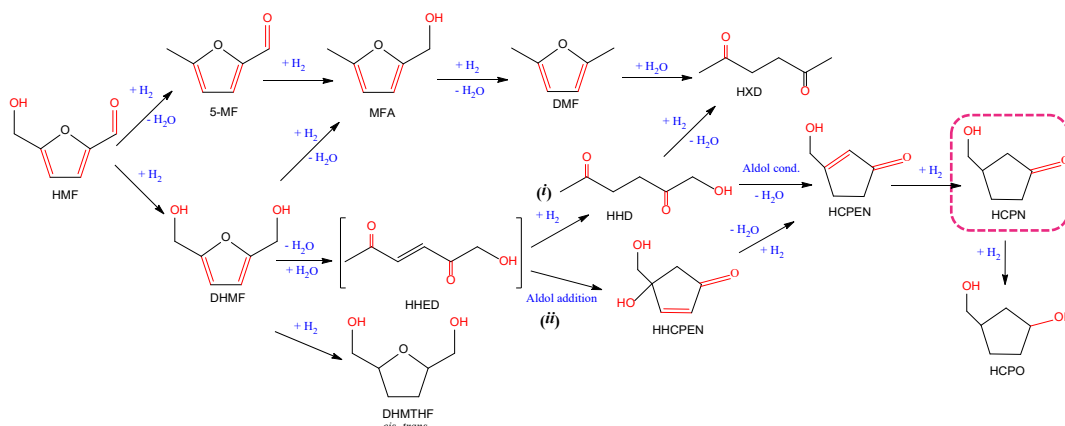
M.V. Morales^{1,2}, J.M. Conesa^{1,2}, E. Campos-Castellanos¹, A. Guerrero-Ruiz¹, I. Rodríguez-Ramos²

¹ Departamento de Química Inorgánica y Química Técnica, UNED, 28232, Las Rozas, Madrid, Spain

² Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC, 28049, Madrid, Spain

mvmorales@ccia.uned.es

Las reacciones de valorización catalítica de 5-hidroximetilfurfural (HMF) en medio acuoso son interesantes porque, en el contexto de una biorrefinería, éste se obtiene a partir de la hidrólisis de la celulosa, de modo que se espera que se suministre como una solución acuosa. Además, en comparación con las reacciones de valorización de HMF en disolventes orgánicos, aquellas que tienen lugar en medio acuoso muestran productos de reacción diferentes que son resultado de la apertura o reorganización del anillo furánico que provoca la molécula de agua: 1-hidroxi-2,5-hexanodiona (HHD), 2,5-hexanodiona (HXD), 3-hidroximetilciclopentanona (HCPN) (Esquema 1), etc. Este último derivado de la ciclopentanona, que actualmente es un petroquímico, es de gran interés como intermedio para la síntesis de productos de química fina, pesticidas, polímeros, medicamentos y disolventes. A pesar del potencial de esta ruta catalítica, el número de trabajos publicados que reportan este reordenamiento hidrolítico del anillo es aún escaso en comparación con la transformación análoga del furfural, y el mecanismo de reacción aún no está del todo claro. Además de la fase metálica (etapa de hidrogenación), se acepta ampliamente que la clave para reorganizar el anillo de HMF de manera eficiente son las propiedades ácido-base de los sistemas catalíticos, incluido el pH de las soluciones acuosas (H^+ del agua) y la acidez de Lewis (débil) del catalizador (etapas de deshidratación) (ver Esquema 1)¹. Sin embargo, nosotros hemos comprobado que la transformación eficiente de HMF en HCPN (81% de rendimiento) es factible con un catalizador de Ni soportado en un grafito de alta área superficial (Ni/HSAG) en ausencia de centros de Lewis².



Esquema 1. Mecanismo de reacción propuesto para la conversión de HMF en HCPN y las reacciones laterales reportadas en bibliografía y observadas en este trabajo, en medio acuoso y bajo presión de H_2 .

En este trabajo, con el objetivo de evaluar la contribución de las propiedades ácidas del soporte, se modificó el soporte de Ni/HSAG con un óxido metálico de naturaleza ácida, Nb_2O_5 (Ni/Nb-HSAG) y se utilizaron diferentes óxidos metálicos comerciales con diversas propiedades ácido-base para soportar nanopartículas de Ni, con un 10% en peso (Tabla 1). Los catalizadores se evaluaron comparativamente en la hidrogenación de HMF, empleando un autoclave de acero inoxidable con 100 mL de solución acuosa de HMF (0,01 M), a 180 °C y a 30 bar de H_2 . Dado el gran impacto en el desempeño catalítico que tienen las

impurezas del reactivo HMF empleado², los tests catalíticos se replicaron empleando dos casas comerciales de HMF: Sigma Aldrich ($\geq 99\%$), que contiene algunas impurezas tales como dimetilsulfóxido (DMSO) y Alfa Aesar ($\geq 97\%$), libre de impurezas de azufre³. Los resultados obtenidos se recopilan en la Figura 1. Para todos los sistemas catalíticos, el HCPN es el principal producto de reacción, excepto para Ni/AC (sobre carbón activado). HMF primero se hidrogena parcialmente a DHMF, que luego sufre la reacción de reordenamiento del anillo (reacción de Piancatelli) a HHCPEN, el cual se hidrogena para dar HCPN. Sobre Ni/AC, la ruta de reacción predominante es la apertura hidrolítica del anillo furánico a HHD, que se deshidrata e hidrogena posteriormente a HXD (Esquema 1). La pérdida del balance de carbono que se deduce de la Figura 1 puede deberse a reacciones de polimerización de HMF o sus intermedios (“humins”), aunque para las reacciones llevadas a cabo con HMF de Sigma sobre Ni/Al₂O₃, Ni/SiO₂ y Ni/AC no se consiguió la conversión completa de HMF siendo el valor máximo alcanzado del 54, 81 y 66 %, respectivamente. La pureza del reactivo ejerce un papel crítico en la reacción; en general, se observa que las impurezas del HMF de Sigma inhiben la capacidad de hidrogenación del Ni en detrimento del producto de hidrogenación del anillo DHMTHF y, al mismo tiempo, desactivan drásticamente el catalizador, disminuyendo la velocidad de reacción inicial (TOF), así como su capacidad de reutilización en un segundo ciclo. En cuanto al pH, parece que los valores relativamente altos originados por catalizadores que contienen centros básicos no son apropiados para la síntesis de HCPN, siendo los rendimientos más altos los obtenidos para valores de pH entre 4,5 y 5. Por otro lado, ni los soportes con centros ácidos de Lewis (Al₂O₃) ni la adición de un promotor ácido (Nb₂O₅) a HSAG (Ni/Nb-HSAG) han contribuido a mejorar el rendimiento catalítico. Además, Ni/HSAG es el único catalizador cuyo rendimiento catalítico permanece inalterado independientemente de la casa comercial de HMF empleada.

Tabla 1. Propiedades fisicoquímicas de los catalizadores.

Catalizador	S _{BET} (m ² /g)	d _{TEM} (nm)	pH*
Ni/Al ₂ O ₃	166	3,3	7,1
Ni/ZrO ₂	83,6	11	5,6
Ni/SiO ₂	371	4,5	5,2
Ni/AC	1034	3,9	4,5
Ni/HSAG	268	6,3	4,5
Ni/Nb-HSAG	266	-	4,5
Ni Raney	42,4	-	7,7

* pH de la suspensión de HMF (0,01 M) que contiene el catalizador (1 mg/mL). El pH de la disolución de HMF (0,01 M) sin la adición de catalizador es 4,8.

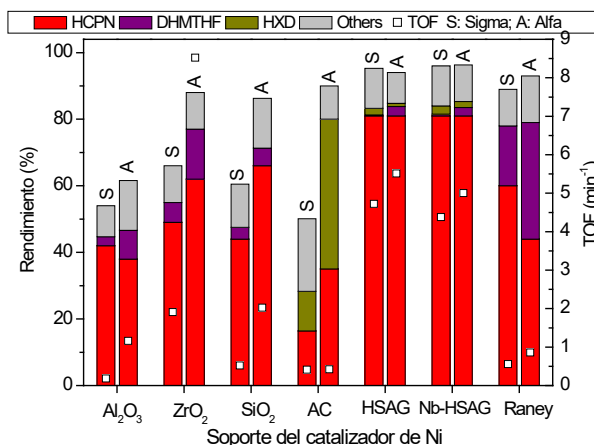


Figura 1. Actividad catalítica inicial y distribución de productos a conversión máxima. La suma de los rendimientos corresponde al balance de carbono. Condiciones: 100 mL de agua, 1 mmol HMF, 0,05 g de catalizador pre-reducido, 30 bar H₂, 180 °C.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado por la AEI española y la UE (FEDER) (proyectos PID2020-119160RB-C21 y PID2020-119160RB-C22).

¹ Ohyama, J., Kanao, R., Ohira, Y., & Satsuma, A. (2016). *Green Chemistry*, 18(3), 676.

² Morales, M. V., Conesa, J. M., Galvin, A.J., Guerrero-Ruiz, A., & Rodríguez-Ramos, I. *Catal. Today*, in press.

³ Turkin, A., Eyley, S., Preegel, G., Thielemans, W., Makshina, E., & Sels, B. F. (2021). *Acs Catalysis*, 11(15), 9204.

ANÁLISIS NANOESTRUCTURAL 3D CUANTITATIVO DEL PAPEL DE LA INTERFASE METAL||SOPORTE EN LA ACTIVIDAD DE CATALIZADORES Pd/CeO₂ EN OXIDACIÓN DE CO

**J. Marqueses, R. Manzorro, A.J. Benítez, J.J. Calvino, A.B. Hungría,
M. López-Haro**

*Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica y Química Inorgánica. Facultad de Ciencias, Universidad de Cádiz, Campus de Puerto Real, Cádiz-11510, España
miguel.lopezharo@uca.es*

El papel de la cristalografía de superficie en el comportamiento de catalizadores metálicos soportados resulta una cuestión de interés en relación con una diversidad de reacciones. Para acercarse a la investigación de este aspecto a materiales próximos a los usados en las aplicaciones finales, se estudian normalmente sistemas modelo basados en nanocristales con morfologías controladas, que exponen preferencialmente alguna familia de planos cristalinos en superficie [1]. El CeO₂ es, seguramente por su interés en una diversidad de procesos redox, uno de los materiales más investigados, bien como catalizador o como soporte catalítico. En el caso concreto de metales soportados, los estudios se han dirigido, en general, a dilucidar la influencia de la interfase metal-CeO₂ sobre el comportamiento catalítico.

Una pieza fundamental en el análisis de este aspecto es el de la caracterización de los materiales mediante técnicas de microscopía electrónica. Así, a partir de las imágenes 2D obtenidas mediante HRTEM o STEM-HAADF, se discute tanto la naturaleza de los planos cristalinos expuestos en superficie por el sustrato como la cristalografía de los contactos metal-soporte. Sin embargo, esta aproximación es claramente insuficiente y propensa a errores de interpretación, puesto que, para definir de forma fiable ambas cuestiones, resulta imprescindible disponer de información de naturaleza tridimensional. Es más, solamente empleando información experimental 3D es posible cuantificar de forma precisa las distintas variables experimentales que determinan el comportamiento catalítico de la fase metálica.

En este trabajo abordamos el estudio de la influencia de la naturaleza de los contactos metal-soporte, en catalizadores de Pd soportado sobre CeO₂, sobre el comportamiento catalítico en la reacción de oxidación de CO, empleando técnicas de caracterización microscópicas de tipo 3D. Se aprovecha en particular la Tomografía Electrónica en modo de Barrido-Transmisión de Campo Oscuro Anular de Alto Ángulo (STEM-HAADF).

Se compara la estructura 3D y el comportamiento catalítico de tres catalizadores con un 1% en peso de carga del metal: dos basados en un soporte con forma de nanocubos, uno preparado por impregnación a humectación incipiente (1%Pd/CeO₂-NC-IM) y otro por deposición-precipitación (1%Pd/CeO₂-NC-DP) y un tercero basado en nanooctaedros de CeO₂ (1%Pd/CeO₂-NO-IM).

Empleando procedimientos de reconstrucción y segmentación automatizada de las series tomográficas que implican el uso de técnicas de Inteligencia Artificial (Deep Learning), ha sido posible separar (segmentar) los volúmenes (objetos) correspondientes a las nanopartículas de la fase metálica de los del soporte de CeO₂, Figura 1 (a,b).

Las reconstrucciones indican claramente que el método de preparación influye de forma decisiva en la distribución de la fase metálica sobre la superficie del CeO₂. La impregnación a humectación incipiente favorece una distribución homogénea del metal, en forma de nanopartículas de Pd en contacto, mayoritariamente, con superficies {100} del CeO₂. En claro contraste, el método de deposición-precipitación conduce a una localización preferencial del metal en las aristas de los cubos, correspondientes a planos de tipo {110},

tal como se ha observado previamente para otros metales nobles, como el Au, dispersos sobre el mismo sustrato [2].

A partir de las reconstrucciones 3D se pudo determinar las distribuciones de tamaño de partícula y, a partir de ellas, el valor de la dispersión metálica (D), Tabla 1. Los catalizadores soportados en nanocubos presentan dispersiones altas y similares, en torno al 70%, pero el catalizador basado en nanoctaedros es el que presenta el valor de D más alto.

Los resultados de actividad en oxidación de CO, Figura 2, muestran una clara influencia de la morfología del sustrato, en particular en el intervalo de baja temperatura. El orden de actividad resultante es 1%Pd/CeO₂-NO-IM > 1%Pd/CeO₂-NC-IM > 1%Pd/CeO₂-NC-DP. Si tenemos en cuenta los valores de dispersión determinados a partir de las distribuciones 3D, se puede hacer una comparación más exhaustiva, en términos de actividades intrínsecas, por átomo metálico en superficie (TOF_s), Tabla 2. Se observa un valor máximo de actividad intrínseca para los átomos de Pd en interfases con planos {111}. A continuación, encontramos la interfase con planos {100} y, finalmente, con los {110}.

Si, tal como sugieren algunos mecanismos, en el cálculo del TOF se consideran tan solo los átomos justo en el perímetro de la interfase Pd||CeO₂, se observa esencialmente el mismo orden, si bien se acercan los valores para las interfases con los planos {111} y {100}.

Finalmente, indicar que el trabajo ilustra el potencial de las técnicas de caracterización 3D mediante Tomografía Electrónica, combinadas con métodos de IA, en la racionalización de los comportamientos catalíticos.

Tabla 1. Valores de dispersión metálica (D) y TOF_s (en términos relativos) de los distintos catalizadores

Catalizador	S _{BET} (m ² /g)	d _{ceo2} (nm)	D(%)	TOF _s relativos
(1%Pd/CeO ₂ -NC-IM)	20	45	78	3.5
(1%Pd/CeO ₂ -NC-DP)	20	45	65	1
(1%Pd/CeO ₂ -NC-IM)	42	25	90	4.2

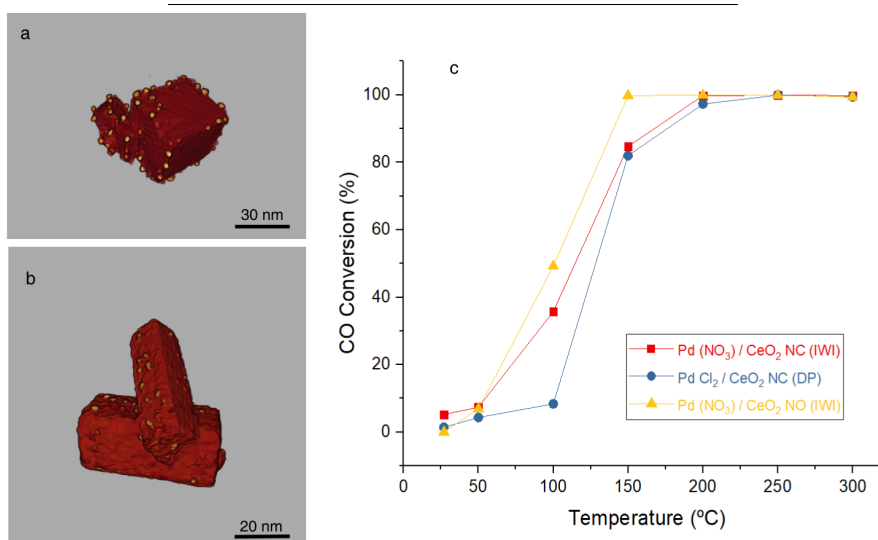


Figura 1. Perspectivas de las reconstrucciones 3D correspondientes a 1%Pd/CeO₂-NC-DP (a) y 1%Pd/CeO₂-NC-IM (b); (c) Resultados del comportamiento catalítico de las distintas muestras

Agradecimientos

El trabajo ha sido financiado por los proyectos MCIN PID2020-113006-RB-I00 y PID2019-110018GA-I00 MCIN/AEI/10.13039/501100011033, y el proyecto P20_00968 financiado por la Junta de Andalucía. Los estudios TEM/STEM se han realizado en el nodo DME-UCA de la ICTS ELECMI.

Referencias

- [1] W. Jiang, W. Ji, C.-T. Au, ChemCatChem 2018, 10, 2125 – 2163.
- [2] M. Tinoco et al., ACS Catal., 2015, 5, 3504 – 3513.

SÍNTESIS DE FISCHER-TROPSCH SOBRE CATALIZADORES DE HIERRO DISPERSO EN FIBRAS DE ZIRCONIA OBTENIDAS MEDIANTE LA TÉCNICA DE ELECTROHILADO

M.A. Rodríguez-Cano, M.J. Valero-Romero, R. Ruiz-Rosas, J.M. Rosas, J. Rodríguez-Mirasol, T. Cordero

Dpto. de Ingeniería Química/Escuela de Ingenierías Industriales/Universidad de Málaga, Málaga
marodriguez@uma.es

Introducción

El uso de la biomasa a través de biorrefinerías se ha propuesto como alternativa a los recursos fósiles para obtener diferentes productos. En este sentido, la síntesis de Fischer-Tropsch (SFT) juega un papel fundamental. Los reactores de lecho fijo que se emplean en este proceso presentan problemas de pérdidas de carga, transferencia de materia y evacuación de calor, evitables mediante el empleo de catalizadores estructurados en forma fibrilar de tamaño submicrométricos con elevada porosidad. En este trabajo se propone la preparación de catalizadores de hierro sobre fibras de zirconia para la SFT.

Metodología experimental

Se electrohilieron disoluciones de acetato de zirconio y polivinilpirrolidona (PVP) en ácido acético a las que se añadieron diferentes cantidades de nitrato de hierro para obtener las fibras, que posteriormente se calcinaron a 500 °C durante 5 horas. Los catalizadores fibrilares contenían entre el 15 y el 35 % (m/m) de Fe. La nomenclatura usada fue *FZrXXFe* donde *F* indica fibras; *Zr*, zirconia; y *XX* corresponde al porcentaje en peso de *Fe*.

Estos materiales fueron caracterizados mediante microscopía electrónica (SEM y TEM), difracción de rayos X (XRD) y reducción térmica programada con hidrógeno (H₂-TPR).

Los catalizadores se probaron en la reacción de Fischer-Tropsch en un reactor continuo de lecho fijo a presión de laboratorio. Previamente los catalizadores se redujeron *in-situ* a 450 °C con un flujo de hidrógeno puro y, posteriormente, se llevó a cabo la conversión de gas de síntesis a 340 °C, 20 bar, una relación H₂/CO =1 (típico del que se obtendría al gasificar

de 5000 cm_{syngas,STP}³ g_{Fe}⁻¹ min⁻¹.

Resultados

La **Figura 1** muestra la micrografía SEM del catalizador FZr20Fe calcinado, en la que se observa cómo éste mantiene la morfología fibrilar incluso después del tratamiento térmico. Los microanálisis EDAX de este mismo catalizador muestra una excelente dispersión del hierro. Para los demás catalizadores con diferentes cargas de hierro se obtienen resultados similares.

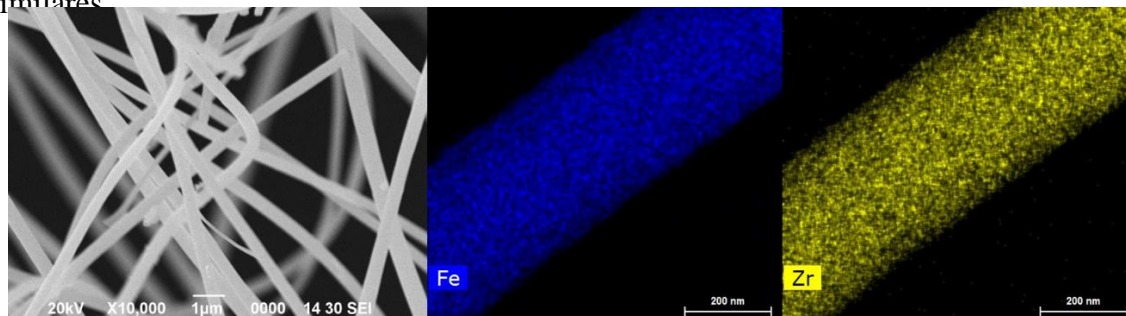


Figura 1. Micrografía SEM y TEM-EDAX (Fe y Zr) de las fibras de hierro sobre zirconia con 20 % (m/m) de hierro. Escala SEM: 1 μm, escala EDAX: 200 nm.

En la **Figura 2** se muestra la conversión de CO frente al tiempo de reacción para los catalizadores con las diferentes cargas de hierro. Se observa un aumento de la conversión con el tiempo, posiblemente debido a la carburización del hierro metálico formando la fase activa para esta reacción. Se ha obtenido una mayor conversión para los catalizadores con más carga de metal, probablemente asociado a una mayor concentración de fase activa en la superficie de los catalizadores. La **Figura 3** muestra cómo la selectividad a distintos productos para estos mismos catalizadores para 8 h de reacción en condiciones de isoconversión (40%) no varía para distintas cargas de hierro, obteniéndose principalmente hidrocarburos ligeros en el rango C2-C4 y C5+. La selectividad a coque fue menor del 1%, evidenciando la elevada estabilidad del catalizador en estas condiciones.

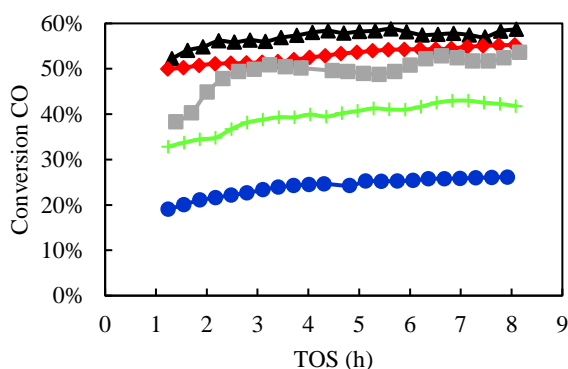


Figura 2. Conversión de CO frente al tiempo para los catalizadores con diferentes cargas de hierro, 340 °C, 20 bar, $5000 \text{ cm}_{\text{syngas,STP}}^3 \text{ g}_{\text{Fe}}^{-1} \text{ min}^{-1}$ ($\text{H}_2/\text{CO}=1$).

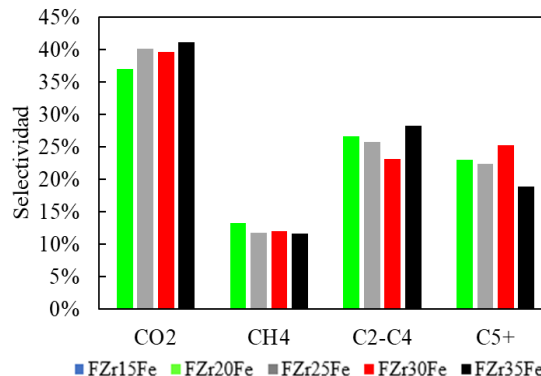


Figura 3. Selectividad a los diferentes productos para los catalizadores con diferentes cargas de hierro para 40 % de conversión de CO, 340 °C, 20 bar

La **Tabla 1** muestra un aumento de los valores de productividad del hierro por unidad de tiempo ($FeTY$) para estos catalizadores con la carga de hierro, observándose valores muy altos y comparables a los más elevados de la bibliografía para la fibra FZr35Fe.

Tabla 1. Actividad de los catalizadores en términos de productividad del hierro por unidad de tiempo ($FeTY$)

Catalizador	GHSV (h^{-1})	$FeTY$ ($\text{mol}_{\text{CO}} \text{ mol}_{\text{Fe}}^{-1} \text{ h}^{-1}$)	Ref
FZr15Fe	13000	90.09	Este trabajo
FZr20Fe	16000	146.47	Este trabajo
FZr25Fe	22600	183.01	Este trabajo
FZr30Fe	34000	188.40	Este trabajo
FZr35Fe	45200	210.48	Este trabajo
Fe/15C	34000	177.92	ACS Appl Nano Mater 2021; 4:3900–10
FeK1/rGO	72 ^a	129.87	ACS Catal 2016; 6:389–99
P400	19000	123.04	Appl Catal A, Gen 2022;644
3Fe/CNF	54000	261.35	ACS Catal 2016; 6:4017–24
Fe/ α - Al_2O_3	-	17.05	Science 2014; 835:835–8
Fe/b-SiC	-	12.83	Science 2014; 835:835–8

a: Velocidad espacial ($\text{L h}^{-1} \text{ g}^{-1}$)

Conclusiones

Se han preparado catalizadores estructurados de hierro y zirconia con morfología fibrilar, en un solo paso, usando la técnica de electrohilado. Los catalizadores han mostrado una elevada actividad para la SFT y selectividad hacia hidrocarburos en el rango C2-C4 utilizando un gas de síntesis con baja relación H_2/CO , típico del producido por gasificación de biomasa.

Agradecimientos

Esta investigación se ha financiado por el Ministerio de Ciencia e Innovación y los fondos NextGenerationEU (PRTR) a través de los proyectos RTI2018-097555-B-I00 y TED2021-131324B-C21. MARC agradece el contrato predoctoral FPU18/02796 al Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades.

SÍNTESIS DE SISTEMAS DE Pt/TiO₂ POR FOTODEPOSICIÓN: EFECTO DE LA INCORPORACIÓN DIRECTA O SECUENCIAL DE METAL

M. C. Herrera-Beurnio, A. M. Carozo, F. J. López-Tenllado, J. Hidalgo-Carrillo, J. Martín-Gómez, R. Estévez, F. J. Urbano, A. Marinas

*Departamento de Química Orgánica, Instituto Químico para la Energía y el Medioambiente (IQUEMA),
Universidad de Córdoba, E-14071 Córdoba, España
alberto.marinas@uco.es*

La producción fotocatalizada de H₂ mediante foto-reformado de biomasa permite la obtención de hidrógeno verde. Entre las moléculas plataforma procedentes de la biomasa que pueden utilizarse en el proceso, se encuentra el glicerol, subproducto de la generación del biodiesel. El TiO₂ es el semiconductor más usado como fotocatalizador debido a su baja toxicidad, bajo coste y alta estabilidad térmica y química, entre otras ventajas. Sin embargo, presenta una rápida recombinación del par electrón-hueco lo que limita su eficacia. Para solventar este problema se suele incorporar un metal en la superficie del TiO₂ para facilitar la separación de cargas y crear la barrera de Schottky en la que se almacenan los electrones ajustando los niveles de Fermi, provocando un exceso de carga negativa en el metal, encargado de la reducción de los protones del medio a H₂, y de carga positiva en el semiconductor, aumentando su capacidad de oxidación del glicerol como agente de sacrificio. Entre los metales más empleados se encuentra el Pt y entre los distintos métodos de incorporación destaca la fotodeposición, ya que permite incorporar nanopartículas metálicas en la superficie del fotocatalizador empleando luz en condiciones suaves de temperatura y presión. Pese a que la utilización de la fotodeposición para sintetizar sistemas de Pt/TiO₂ ha sido muy estudiada, hay parámetros como la carga metálica o tamaño de partícula óptimo que necesitan ser estudiados aún en mayor profundidad, para asegurar una síntesis más eficiente de semiconductores útiles en la producción fotocatalítica de H₂.

De este modo, el objetivo principal de este trabajo es estudiar y comparar la actividad fotocatalítica en reacciones de foto-reformado de glicerol de distintos sistemas de Pt/TiO₂ preparados por fotodeposición secuencial (aumentando la carga metálica en ciclos consecutivos de fotodeposición) o directa (en la que la carga metálica se añade en un único paso). Con ello, se podrá determinar la carga óptima de Pt para este proceso y también qué método de síntesis es más eficiente.

Para sintetizar los fotocatalizadores se empleó P25 Degussa Evonik como TiO₂ comercial. Para la fotodeposición directa (en un solo paso) se incorporó sobre el P25 0.15%, 0.3%, 0.45% y 0.6% de Pt metal empleando distintos volúmenes de H₂PtCl₆ en una solución de metanol 10% (v/v). La mezcla fue irradiada durante 5 h con radiación UV ($\lambda_{\max} = 365$ nm, 564 mW·cm⁻²) en atmósfera inerte de Ar. Pasado ese tiempo, los sólidos se filtraron y fueron denominados siguiendo la nomenclatura Xd-Pt/TiO₂, donde X hace referencia al porcentaje de Pt incorporado y “d” a la fotodeposición directa. Para los sólidos obtenidos por fotodeposición consecutiva (en varios pasos) se repitió el proceso seguido para incorporar 0.15% de Pt tantas veces como fue necesario hasta conseguir cargas metálicas totales del 0.30%, 0.45% o 0.6% (2, 3 o 4 fotodeposiciones del 0.15%, respectivamente). De esta forma, los sólidos obtenidos fueron nombrados Xs-Pt/TiO₂, donde X, de nuevo, hace alusión al porcentaje de Pt incorporado, y “s” a la fotodeposición secuencial. La actividad fotocatalítica de los sólidos fue testada empleando viales cilíndricos Pyrex de 20 mL con suspensiones de 1 g·L⁻¹ de los sistemas de Pt/TiO₂ en soluciones acuosas al 10% (v/v) de glicerol. Los medios de reacción fueron burbujeados con Ar (flujo 4 mL·min⁻¹) e irradiados en un fotorreactor

Penn PhD Photoreactor M2 (LED $\lambda = 365$ nm, $213 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$) durante 6 h. La fase gaseosa fue analizada en línea por cromatografía de gases en un cromatógrafo Agilent Technologies 7890A con detector de conductividad térmica para cuantificar la producción de H_2 .

En la **Figura 1** se muestran las micrografías obtenidas por HRTEM para los fotocatalizadores 0.15d-Pt/TiO_2 , 0.3d-Pt/TiO_2 y 0.3s-Pt/TiO_2 junto con los histogramas y el valor medio de tamaño de partícula de Pt obtenido. En ambos sistemas sintetizados por fotodeposición directa se observa un tamaño medio de partícula de entre 2.6-2.8 nm y una distribución homogénea de metal. Sin embargo, el tamaño medio de partícula en el caso del fotocatalizador 0.3s-Pt/TiO_2 es de 3.3 nm. Esto pone de manifiesto la posibilidad de que las partículas de Pt ya presentes en el semiconductor empleado en la fotodeposición secuencial actúen como puntos de nucleación, permitiendo la incorporación de las nuevas partículas metálicas sobre ellas mismas. Con respecto a la actividad fotocatalítica, los sistemas de 0.15d-Pt/TiO_2 , 0.3d-Pt/TiO_2 y 0.3s-Pt/TiO_2 muestran una producción de H_2 de 71, 133 y 131 $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$, respectivamente. Esto sugiere que nos encontramos aún en el intervalo lineal de carga metálica (doble carga produce aproximadamente el doble de hidrógeno) y que en el rango de tamaño de esas partículas (2.6-3.3 nm) no existe efecto apreciable sobre la producción de hidrógeno. En la actualidad se están haciendo análisis tanto de caracterización como de actividad de todas las muestras, hasta 0.6% de carga metálica, con el fin de establecer tanto el contenido óptimo de Pt como el método más adecuado de incorporación de este (directa o secuencial). Estudios complementarios de tratamiento térmico de una misma muestra a diferentes temperaturas, resultando en diferentes tamaños de partícula debido a la sinterización, podrían también arrojar luz acerca del tamaño óptimo de partícula metálica para el proceso.

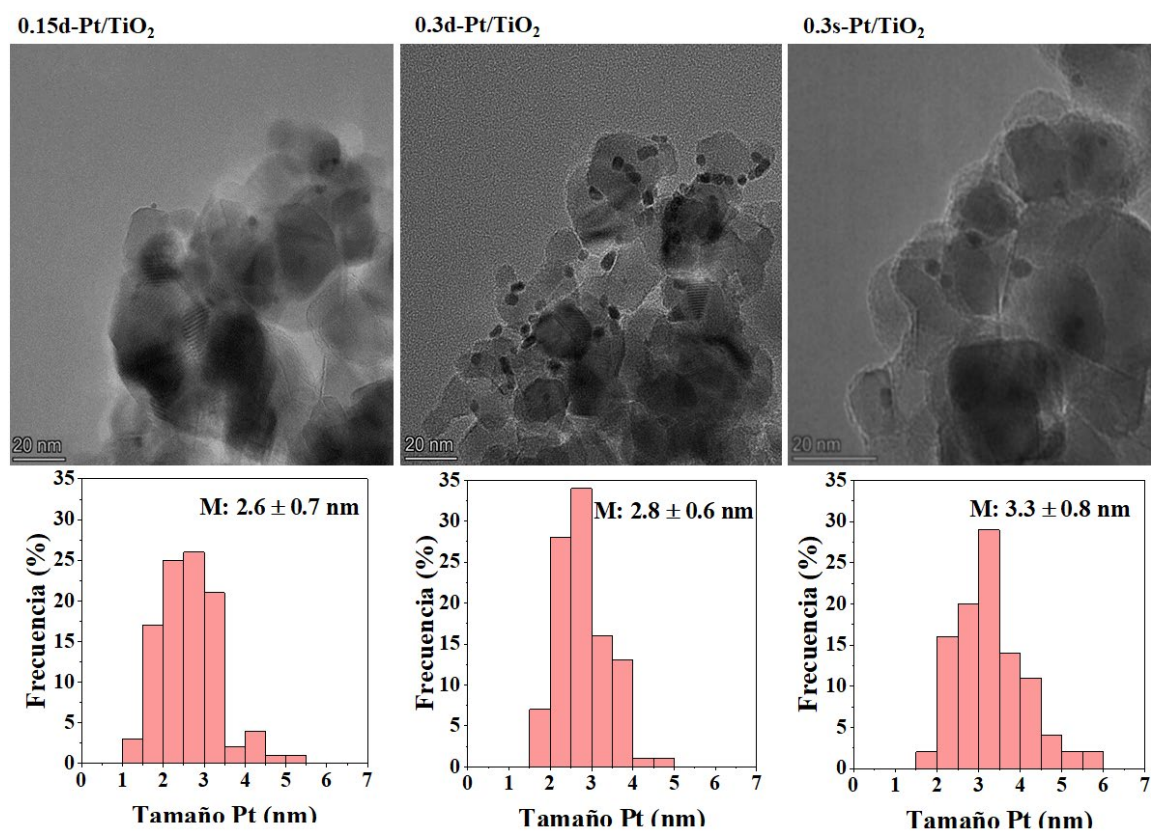


Figura 1. Micrografías HRTEM de A) 0.15d-Pt/TiO_2 , B) 0.3d-Pt/TiO_2 y C) 0.3s-Pt/TiO_2 junto con su distribución de tamaño de partícula.

Agradecimientos – Ministerio de Ciencia e Innovación MCIN/AEI/10.13039/501100011033 (PID2019-104953RB-I00), Junta de Andalucía – Proyectos de Excelencia – Ref. P18-RT-4822 y Fondos FEDER.

N, P-DOPED COBALT NANOPARTICLES AS HETEROGENEOUS CATALYSTS FOR DIRECT SYNTHESIS OF BENZIMIDAZOLES IN AQUO MEDIA

J. L. del Río-Rodríguez¹, S. Gutiérrez-Tarriño¹, P. Oña-Burgos^{1,2}

¹ Instituto de Tecnología Química, Universitat Politècnica de València-Consejo Superior de Investigaciones Científicas (UPV-CSIC), Avda. de los Naranjos s/n, 46022 Valencia, Spain.

² Department of Chemistry and Physics, Research Centre CIAIMBITAL, University of Almería, Ctra. Sacramento, s/n, 04120 Almería, Spain.

jldelrio@itq.upv.es

New ways to obtain complex organic molecules with high value is the current desire for green catalytic processes carried out in the industry. Benzimidazoles are key molecules in drug development due to their pharmaceutical and medical properties, and their derivatives are also used in agriculture and materials science.^[1,2] The main problem in the synthesis of these compounds is the need of a very acidic reaction medium, toxic solvents and the use of noble metals as catalysts.^[3] In this sense, the development of active and selective non-noble metal-based catalysts for the chemoselective reduction of nitroarenes able to work in aquo media is an attractive research area.^[4]

Herein, the employment of two heteroatom-containing (N or P) organic ligands and a combination of both as precursors for the synthesis of stabilized carbon-supported cobalt nanoparticles is explored. CoN_x@NC, Co₂P@C and Co₂PN_x@NC are prepared by pyrolysis of cobalt complexes with nitrogen and phosphorous containing ligands impregnated on Vulcan Carbon and their activity is compared to Co@C in the direct synthesis of benzimidazoles (Figure 1).

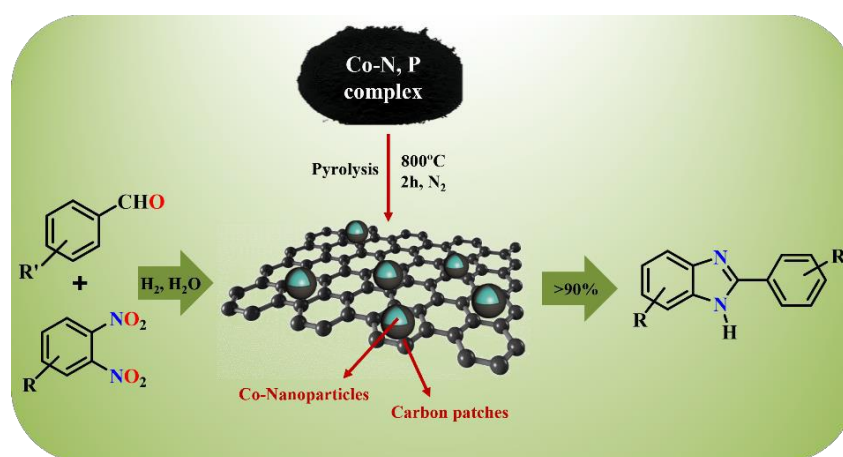


Figure 1. Synthesis route of cobalt catalysts and catalytic reductive amination of dinitroarenes.

In order to elucidate their nature, these materials have been fully characterized by employing several advanced techniques such as X-ray fluorescence (FRX), X-ray diffraction (PXRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), X-ray absorption spectroscopy (XAS) and high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM) (Figure 2).

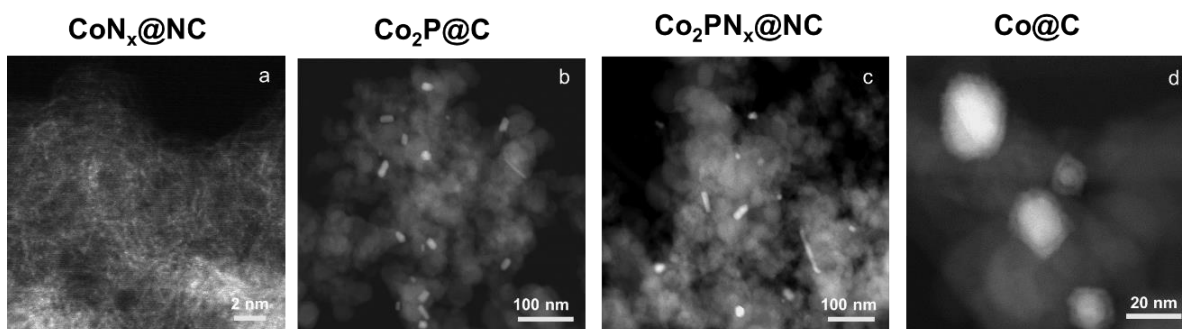
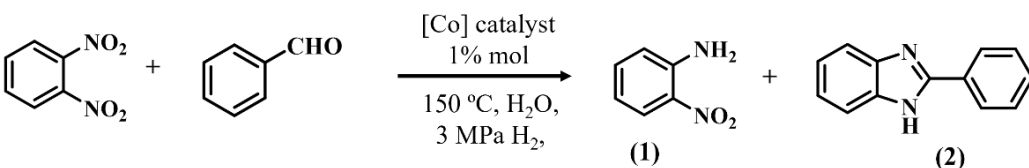


Figure 2. HAADF-STEM images of a) $\text{CoN}_x\text{@NC}$ containing single atom Co species (bright dots), b) $\text{Co}_2\text{P@C}$, c) $\text{Co}_2\text{PN}_x\text{@NC}$ and d) Co@C .

These as-prepared cobalt catalysts showed high activity, chemoselectivity and stability toward the reductive of a wide range of substituted dinitroarenes and aldehydes containing electron-donating and electron-withdrawing groups at different ring positions using water as a green solvent. Furthermore, the electronic effect of the heteroatoms-doped nanoparticles could be correlated with the catalytic activity of each material in the one-pot reduction reaction. In Table 1, it can be seen how the introduction of phosphorous highly improves the conversion, but not the selectivity towards 2-phenylbenzimidazole compared to Co@C while the introduction of nitrogen improves slightly both of them. However, $\text{Co}_2\text{PN}_x\text{@NC}$ shows outstanding results of conversion and selectivity in the formation of 2-phenylbenzimidazole.

Table 1. Reductive Amination of Benzaldehyde with 1,2-Dinitrobenzene



Catalyst	time (h)	Conversion (%)	Selectivity to 1 (%)	Selectivity to 2 (%)
Co@C	24	27	14	3
$\text{Co}_2\text{P@C}$	24	94	90	2
$\text{CoN}_x\text{@NC}$	24	99	55	42
$\text{Co}_2\text{PN}_x\text{@NC}$	20	99	0	99

To sum up, this work provides new insights into the design of non-noble metal catalysts for heterogeneous catalytic applications.

References

- [1] S. Thalan, S. Kumar, B. Narasimhan, *BMC Chemistry*, **2019**, *13*, 101.
- [2] J. Weber, *ChemSusChem*, **2010**, *3*, 181–187.
- [3] L. Hao, Y. Zhao, B. Yu, H. Zhang, H. Xu, Z. Liu, *Green Chem.*, **2014**, *16*, 3039
- [4] S. Gutiérrez-Tarriño, S. Rojas-Buzo, C. W. Lopes, G. Agostini, J.J. Calvino, A. Corma, P. Oña-Burgos, *Green Chem.*, **2021**, *23*, 4490-4501

ZEOLITAS ZSM-5 MODIFICADAS CON Ga Y Zn. CARACTERIZACIÓN Y PROPIEDADES CATALÍTICAS

L.F. Aguilar^{1,2}, J. Aguilar-Pliego³, M. García-Ruiz³, M. Grande², C. Márquez-Álvarez², E. Sastre²

¹Área de Química Aplicada, Departamento de Ciencias Básicas, UAM-A, Av. San Pablo 180 C.P. 02200, CDMX (México)

²Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC, C/Marie Curie 2, C.P. 28049, Madrid (España)

³Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEM-UNAM, Km 14.5 Carretera Toluca-Atacomulco C.P. 50200 Toluca (México)
 esastre@icp.csic.es

La ZSM-5 es una zeolita sintética con estructura ortorrómbica que posee un sistema bidireccional de canales de anillos de 10 miembros que se cruzan en zig-zag y con interesantes aplicaciones como catalizador ácido. Su estructura cristalina es responsable de su elevada selectividad de forma, característica de esta zeolita [1]. La isomerización de meta-xileno ha sido propuesta como una reacción modelo para la caracterización de la estructura y las propiedades químicas de zeolitas debido a: 1) es una reacción limpia (el número de productos es limitado y son muy fácilmente identificables y analizables), 2) las dos reacciones que tienen lugar proceden a través de un mecanismo diferente (la isomerización es una reacción unimolecular, mientras que la desproporcionación es una reacción bimolecular) y 3) el tamaño de los reactivos involucrados es muy similar al del diámetro de los canales de zeolita [2]. Por otra parte, la transformación del metanol en hidrocarburos es una reacción que se ha propuesto como una alternativa prometedora para la obtención de productos químicos y combustibles a partir de fuentes primarias no fósiles [3]. En este trabajo, se han estudiado catalizadores obtenidos a partir de tres zeolitas ZSM-5, modificadas con galio y zinc con el fin de determinar la influencia de estos metales en las propiedades catalíticas de esta zeolita. Se han empleado diferentes técnicas de caracterización físico-química (XRD, SEM, adsorción/desorción N₂, estudios XPS y FTIR con adsorción de acetonitrilo) para determinar las propiedades texturales y químicas de los materiales sintetizados. Además, se ha ensayado la actividad y selectividad de las muestras en la isomerización del meta-xileno y en la transformación del metanol a hidrocarburos. Los materiales obtenidos, a partir de dos ZSM-5 diferentes, una zeolita comercial (C-ZSM-5) y otra nanométrica sintetizada en el laboratorio (N-ZSM-5) han sido intercambiados con Zn y Ga respectivamente, caracterizados y, finalmente evaluados en las reacciones mencionadas (Tabla 1).

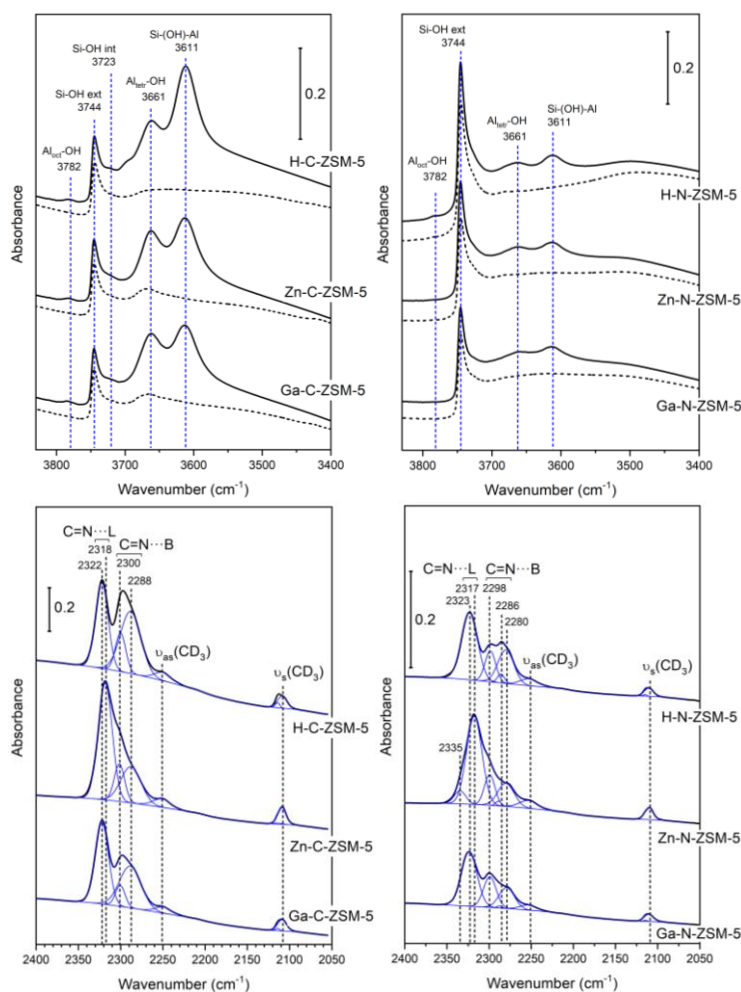
Tabla 1. Acidez (medida por acetonitrilo-FTIR) y actividad catalítica en la isomerización de meta-xileno de las distintas muestras.

Catalizador	Acidez (μmol CD ₃ CN/g)			Conversion de m-xileno*			MTA reacción**	
	Lewis	Brönsted	Total	V ₀ (mol/g*h)	P/O	I/D	Rend. BTX	Rend. Aromaticos
H-C-ZSM-5	255	691	946	0.36	1.9	19	23.5	55.6
Zn-C-ZSM-5	386	465	851	0.17	2.5	35	27.3	58.1
Ga-C-ZSM-5	258	458	715	0.13	2.4	21	23.6	59.9
H-N-ZSM-5	115	172	287	0.19	2.1	109	7.8	25.7
Zn-N-ZSM-5	160	136	296	0.21	2.7	237	8.5	25.9
Ga-N-ZSM-5	91	135	226	0.18	2.6	127	11.0	32.0

*Reactor de lecho fijo; temperatura: 350°C; N₂/M-xileno: 4 mol; conversión de m-xileno ~ 20%; P/O: relación para/orto-xileno; I/D: relación isomerización/desproporcionación; V₀: Velocidad de reacción inicial ** Reactor de lecho fijo; temperatura: 400°C; tiempo de reacción: 300 s; conversión de oxigenados >95% -muestras C- y ~80% -muestras N-

Todas las muestras, antes y después del intercambio, presentan un patrón de difracción de rayos X característico de la estructura MFI, con picos más anchos y menos intensos en el caso de las muestras nanométricas, como era de esperar. El tamaño de estas muestras ha sido confirmado por análisis SEM. Las isoterms de nitrógeno también son típicas de estos materiales microporosos.

Figura 1. Análisis de la acidez medida por FTIR de acetonitrilo de las muestras C-ZSM-5, izquierda y N-ZSM-5-, derecha. Las gráficas superiores pertenecen a la región de las bandas de los O-H y las inferiores a las de C≡N. Se muestran los espectros antes (línea sólida) y después (punteada) de la adsorción del ACN.



muestras son nanocristalinas y, por lo tanto, tienen una gran superficie externa.

Los resultados de la isomerización de m-xileno muestran que las muestras intercambiadas de Zn y Ga presentan una selectividad ligeramente mayor hacia el p-xileno, y también un aumento notable en los productos de desproporción (relación I/D). Esto es especialmente destacable en la serie N-ZSM-5. En el caso de la reacción de metanol, las muestras intercambiadas producen un ligero aumento en la fracción aromática, y las muestras obtenidas a partir de la ZSM-5 nanométrica muestran la mayor selectividad a estos productos.

Agradecimientos

Este trabajo es parte del proyecto de I+D+i PID2019-107968RB-I00, financiado por MCIN/AEI/10.13039/501100011033. LFA y MGR agradecen al GTM-ICP (CSIC) en Madrid y a CONACyT el apoyo otorgado para su estancia de investigación en España.

Referencias

- [1] G.T. Kokotailo, S.L. Lawton, D.H. Olson, W.M. Meier, W.M., *Nature*, 1978, 272, 437-438
- [2] J.A. Martens, J. Pérez-Pariente, E. Sastre, A. Corma, P.A. Jacobs, *Applied Catalysis*, 1988, 45, 85-101
- [3] G.A. Olah, A. Goepfert, G.K.S. Prakash, *Beyond Oil and Gas: The Methanol Economy*, Wiley-VCH Verlag Ed., 2006. ISBN: 978-3-527-31275-7

La acidez de las diferentes muestras se ha determinado mediante la adsorción/desorción de acetonitrilo seguida por FTIR. En la Figura 1 se presentan los espectros -diferentes regiones- de las distintas muestras. Los resultados se cuantifican en la Tabla 1. Además de la banda a 3611 cm^{-1} , correspondiente a centros ácidos Brønsted fuertes (grupos puente OH entre Si y Al en la red zeolítica), se observa una banda asignada a centros ácidos de menor fuerza, correspondiente a grupos OH unidos a Al tetraédrico localizados en defectos de red (3661 cm^{-1}), así como otra banda asignada a grupos silanoles terminales de la superficie externa de los cristales (a 3744 cm^{-1}). Además, aparecen bandas débiles correspondientes a grupos silanoles internos (3723 cm^{-1}) indicativos de defectos de red. En general, las muestras obtenidas a partir de la ZSM-5 comercial -C- presentan, en todos los casos, un gran número de centros ácidos, especialmente Brønsted. En las muestras de la serie N-ZSM-5, la banda correspondiente a los grupos silanol terminales (3744 cm^{-1}) es muy intensa, lo que puede atribuirse al hecho de que estas

CONVERSIÓN DE HMF A POLIOLES MEDIANTE EL USO DE CATALIZADORES SOPORTADOS SOBRE ALÚMINA

A. Iriondo Hernández , P. Díaz-Maizkurrena , D. López , J. Requies Martínez

*Escuela de Ingeniería de Bilbao(UPV/EHU), Plaza Ingeniero Torres Quevedo nº1
aitziber.iriondo@ehu.eus*

Introducción – La molécula plataforma 5-hidroximetilfurfural (HMF) es un aldehído con anillo furánico que se obtiene a partir de la deshidratación de glucosa, monómero contenido en la fracción celulosa de la biomasa lignocelulósica, en presencia de catalizadores ácidos. El HMF es ampliamente conocido como un intermedio clave en la formación de diferentes productos, tales como combustibles y productos químicos [1]. Entre estos últimos caben mencionar los polioles lineales 1,6-hexanodiol (1,6-HD) y 1,2,6-hexanotriol (1,2,6-HT), así como los dioles con estructura de anillo furánico 2,5-bis(hidroximetil)furano (BHMF) y el 2,5-bis(hidroximetil)-tetrahidrofurano (BHMTHF). Estos productos se obtienen a partir de la hidrogenación de HMF en presencia de catalizadores heterogéneos siguiendo el mecanismo de reacción, denominado vía 1 (ver Figura 1).

Se espera que el mercado mundial de 1,6-HD crezca un 7 % en el periodo 2023-2028, debido a su uso en la síntesis de poliésteres y poliuretanos [2,3]. El BHMF y BHMTMHF también parecen empezar a recibir cierta atención por su utilización como monómeros.

Los catalizadores más empleados para la producción de este tipo de polioles son metales nobles soportados sobre óxidos metálicos [4-7], los cuales se ensayan principalmente en reactores discontinuos [4-6], aunque existe algún estudio realizado en reactor continuo [7]. Teniendo en cuenta lo ya expuesto, este trabajo de investigación presenta los resultados de actividad catalítica de catalizadores heterogéneos no-nobles en la producción de polioles a partir de la hidrogenación de HMF en reactor de lecho fijo continuo.

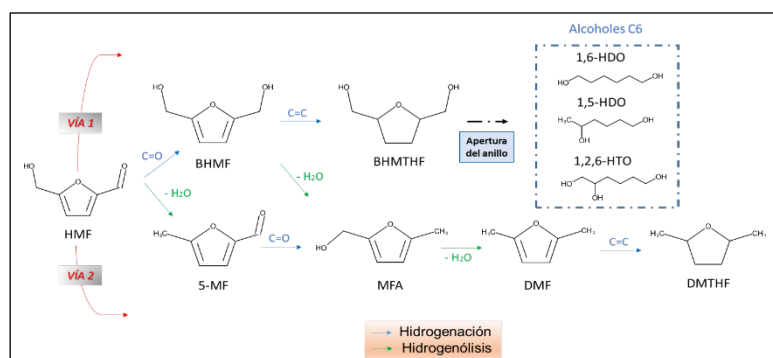


Figura 1. Mecanismos de reacción asociados al proceso de hidrogenación del HMF.

Metodología experimental – Se prepararon, mediante impregnación húmeda, catalizadores metálicos soportados sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ empleando las sales metálicas precursoras $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y CuCl_2 . Los catalizadores preparados, cuya carga teórica de metal fue 10 % en peso, fueron: $\text{Cu}^{\text{N}}/\text{Al}$, $\text{Co}^{\text{N}}/\text{Al}$, $\text{Cu}^{\text{N}}\text{Co}^{\text{N}}/\text{Al}$, $\text{Co}^{\text{C}}/\text{Al}$, $\text{Cu}^{\text{N}}\text{Co}^{\text{C}}/\text{Al}$, donde Al hace referencia al soporte y los superíndices N y C, a la sal precursora nitrato y cloruro, respectivamente.

La reacción de hidrogenación de HMF se llevó a cabo en un reactor de lecho fijo continuo, constituido por 0,5 g de catalizador (dilución 1:9 en peso de CSi), a 150 °C, 10 bares, empleando 40 mL/min de H_2 , y 0,1 mL/min de alimentación acuosa compuesta por un 1 % en peso de HMF.

Resultados y Conclusiones – Tal y como se desprende de la Figura 2, el soporte por sí sólo presenta baja actividad en la hidrogenación de HMF. Sin embargo, la presencia de Cu y/o Co mejora la actividad del soporte. Concretamente, con los catalizadores Cu^N/Al, Co^N/Al, Cu^NCo^N/Al y Cu^NCo^C/Al se obtienen conversiones cercanas al 100 %, debido a la formación de productos que se presentan en la Tabla 1 y que se obtienen a partir de la vía de reacción 1, indicativo de que los catalizadores preparados presentan una mayor selectividad a productos de la vía 1 que a los de la vía 2. El producto principal para todos los catalizadores mencionados previamente es el BHMF, obteniendo el mayor rendimiento para el catalizador Cu^NCo^N/Al. Y, aunque con rendimientos bajos, solo los catalizadores con carga de Cu son capaces de favorecer la formación de 1,6-HD y 1,2,6-HT, alcanzando con el catalizador Cu^N/Al rendimientos a 1,6-HD y 1,2,6-HT de en torno al 11 y 8 %, respectivamente. Estos resultados, junto con los obtenidos con los catalizadores Cu^NCo^N/Al y Cu^NCo^C/Al, sugieren que la presencia de Cu mejora la capacidad de conversión de los dioles de anillo furánico en alcoholes lineales.

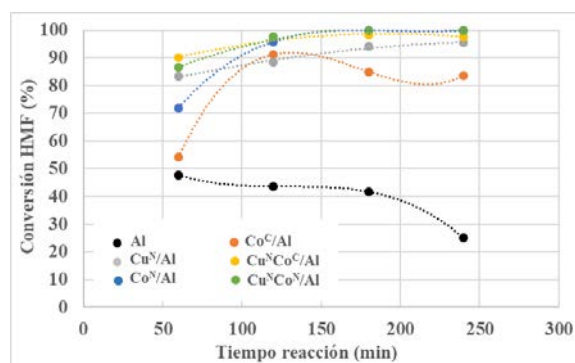


Figura 2. Conversión de HMF para catalizadores soportados sobre Al.

Tabla 1. Rendimiento a productos a partir de la hidrogenación de HMF para 4 h de tiempo de reacción.

Rendimiento (%)	Catalizadores				
	Co ^C /Al	Co ^N /Al	Cu ^N /Al	Cu ^N Co ^C /Al	Cu ^N Co ^N /Al
BHMF	36,8	55,80	31,70	64,70	67,65
BHMTHF	9,70	8,60	-	-	-
1,6-HD	-	-	8,80	6,90	9,40
1,2,6-HT	-	-	11,10	-	-

Los datos experimentales asociados al balance de carbono también sugirieron, por un lado, que podría darse la formación de “hummins”, debido a la alta reactividad de HMF en presencia de agua. Y, por otro lado, que a mayor tiempo de reacción se obtienen mejores cierres del balance. En cuanto al catalizador Cu^N/Al, éste se volvió a testear a una presión de 15 bar de H₂ manteniendo el resto de las condiciones. Los resultados experimentales obtenidos sugirieron que a una mayor presión de H₂ el rendimiento a BHMF aumenta en detrimento de la formación de alcoholes lineales.

Literatura –

- [1] N.S. Ab Rasid, M.M. Zainol et al., Refining Biomass Residues for Sustainable Energy and Bioproducts (2020) 303-336.
- [2] 1,6-Hexanediol Market - Growth, Trends, COVID-19 Impact, and Forecasts (2023-2028) Acceso: <https://www.mordorintelligence.com/industry-reports/1-6-hexanediol-market>.
- [3] H. Kim, S. Lee, W. Won, Energy, 214 (2021) 118974
- [4] S. Yao, X. Wang et al., ACS Sustain. Chem. Eng. 2 (2014) 173–180
- [5] T. Buntara, I. Melián-Cabrera et al., Catal Today 210 (2013) 106–116
- [6] J. He, S.P. Burt et al., ACS Catal. 8 (2018) 1427–1439
- [7] B. Xiao, M. Zeng et al., Green Chem 18 (2016) 2175–2184

Agradecimientos – Esta investigación está financiada por la Universidad del País Vasco, el Gobierno Vasco (GV/EJ) (IT1554-22), y al Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades (RTI2018-094918-B-C43).

DEL HKUST-1 AL NENU-5

D. Villalgordo-Hernández, E.V. Ramos-Fernández, J. Narciso

Departamento de Química Inorgánica, Instituto Universitario de Materiales de la Universidad de Alicante (IUMA), Universidad de Alicante (UA).

david.villalgordo@ua.es

Además del MOF-5, el HKUST-1 ($\text{Cu}_3(\text{btc})_2$, $\text{btc} = 1,3,5\text{-bencenotricarboxilato}$) es uno de los MOFs más icónicos, al haber sido uno de los primeros MOFs desarrollados que presentaban una porosidad robusta ^[1], permitiendo así la promoción del campo de estudio entorno a los MOFs. Tanto por su estructura porosa, como por la presencia de sitios metálicos expuestos, hacen del HKUST-1 un material con propiedades de interés en aplicaciones tales como la adsorción y separación de gases.

Los sistemas híbridos entre MOFs y polioxometalatos (POM-MOFs) se han visto ante un interés creciente, debido a la combinación de las ventajas que presentan los polioxometalatos (POMs) como su estabilidad y propiedades redox; junto al empleo de las estructuras de los MOF como unidades de construcción en las que poder integrar dichos POM ^[2]. Esta integración se puede dar de diversas formas: por un lado, los POMs pueden actuar como pilares dentro de la propia estructura del MOF y formando parte del mismo; así como pueden estar directamente conectados en la red mediante ligandos orgánicos; o también se pueden ver encapsulados en el interior de la estructura porosa del MOF ^[3]. Este último sería el caso del NENU-5, un POM-MOF en el cual un polioxomolibdato es encapsulado dentro de los poros del HKUST-1.

El NENU-5 es isoestructural al HKUST-1, es decir, al llevar a cabo la incorporación de un POM de tipo Keggin (como sería el caso de un polioxomolibdato) e insertarlo a modo de huésped en el interior del sistema poroso del MOF original. Este consistiría en una serie de clústeres de Cu_2 interconectados mediante ligandos bdc, generando una estructura tridimensional con una red cúbica. Este sistema presentaría dos tipos de poros con geometría cubooctaédrica con distinto diámetro y tamaño de la ventana que da acceso al poro. El de mayor tamaño sería capaz de alojar al anión polioxomolibdato, mientras que el poro de menor tamaño se encuentra ocupado por moléculas de agua, coordinadas en los sitios de Cu dirigiéndose hacia el interior del poro, impidiendo la coordinación del POM ^[4].

La dispersión de los POMs a nivel molecular evitando la posibilidad de sufrir procesos de sinterización, así como su elevada estabilidad e inmovilización dentro de la estructura del MOF, les confiere a estos sistemas híbridos POM-MOF unas características de gran interés en aplicaciones de adsorción y separación de gases, y su empleo como catalizadores heterogéneos.

Por ello se lleva a cabo un estudio sobre la implicación de la inclusión de polioxomolibdato en el interior de la estructura del MOF para formar el NENU-5 sobre la estructura del mismo, así como el impacto que tiene sobre las propiedades características del MOF original con tal de comprender su posible efecto bien como catalizador o material adsorbente.

-
- [1] L. Jian-Rong, J. Sculley, Z. Hong-Cai, *Chem. Rev.* (**2012**), 112, 869.
- [2] H.N. Wang, M. Zhang, A.M. Zhang, F.C. Shen, X.K. Wang, S.N. Sun, Y.J. Chen, Y.Q. Lan, *Appl. Mater. Interfaces* (**2018**), 10, 32265.
- [3] B.H. Wang, B. Yan, *Cryst. Eng. Comm.* (**2019**), 21, 1186.
- [4] C.Y. Sun, S.X. Liu, D.D. Liang, K.Z. Shao, Y.H. Ren, Z.M. Su, *J. Am. Chem. Soc.* (**2009**), 131, 1883.

SISTEMAS CATALÍTICOS SOPORTADOS EN FILTROS POLIMÉRICOS MEDIANTE AEROGRAFÍA PARA INACTIVACIÓN DE VIRUS Y BACTERIAS

**A. Gómez-López¹, A. Vazquez-Calvo², P. Llanos¹, A. Serrano-Lotina¹,
M. García-Castey², R. Martín², A. Alcamí², M.A. Bañares¹**

¹ Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (ICP), CSIC, C/ Marie Curie 2. 28049 Madrid, España

² Centro de Biología Molecular Severo Ochoa (CBMSO), CSIC, C/ Nicolás Cabrera 1. 28049 Madrid, España

alicia.g.lopez@csic.es

Introducción. El principal modo de propagación de enfermedades infecciosas transmitidas por vía aérea es la exposición a aerosoles que transportan los patógenos que las causan, pudiendo ser infecciosos durante horas [1]. La probabilidad de infección es mucho mayor en espacios cerrados, donde se pasa más del 85% del tiempo, haciendo necesario el desarrollo de dispositivos de purificación del aire que permitan ambientes seguros capaces de disminuir la transmisibilidad de dichas enfermedades. En la actualidad, existen diversos métodos de purificación y/o inactivación de patógenos en el aire basados en filtración, tratamientos con radiación ultravioleta, tratamientos térmicos o daño químico mediante la generación de compuestos reactivos [2]. Muchas de estas tecnologías presentan problemas de baja eficacia, elevado consumo energético o necesidad de recambio, entre otras; y, además, pueden generar contaminantes secundarios nocivos para la salud. Por estos motivos, en este trabajo se plantea el uso de filtros catalíticos poliméricos con actividad biocida que presentan las ventajas de no ser necesario su remplazo y no generar especies reactivas [3].

Experimental. Se han preparado siete tipos de filtros poliméricos de aire acondicionado comerciales mediante dos métodos. En primer lugar, se prepararon mediante inmersión directa de los filtros en una disolución con la fase activa. En segundo lugar, se prepararon filtros con la misma concentración de fase activa mediante aerografía. Para ello, se ha diseñado un montaje que combina el aerógrafo con una mesa xy permitiendo automatizar la preparación de los filtros poliméricos mejorando así la reproducibilidad. Se optimizaron los diferentes parámetros de operación (presión de aire comprimido, distancia aerógrafo-filtro, volumen empleado en cada impregnación) para una óptima impregnación del filtro. Ambos métodos de preparación se han evaluado atendiendo a la homogeneidad de la impregnación, mediante caracterización por SEM-EDX, y a su capacidad de inactivación o biocida mediante ensayos con virus o bacterias, respectivamente.

El potencial viricida de los filtros se ha evaluado frente a coronavirus humano 229E (hCoV-229E), coronavirus-2 causante del síndrome respiratorio agudo (SARS-CoV2) y rinovirus humano 14 (HRV-14); mediante la cuantificación de unidades formadoras de placa (ufp). El potencial bactericida se ha evaluado frente a las bacterias *Escherichia coli* y *Staphylococcus aureus*, mediante la cuantificación de unidades formadoras de colonia (ufc). Además, el potencial viricida y bactericida se ha evaluado a distintos tiempos (30 y 60 minutos) y a distintas temperaturas (25°-37°C) de exposición.

Resultados y discusión. En primer lugar, la uniformidad de la impregnación fue menor en el filtro preparado por inmersión (**Figura 1. A**) respecto al impregnado mediante aerografía (**Figura 1.B**).

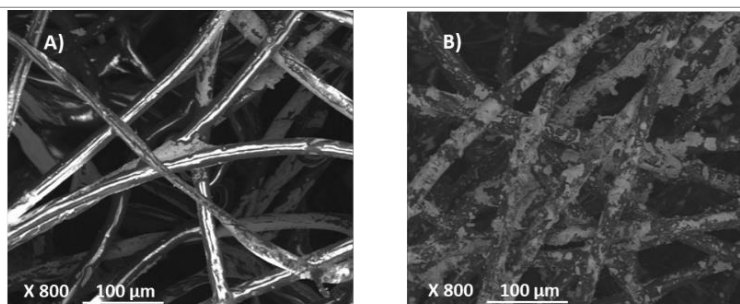


Figura 1. Imágenes SEM de los filtros poliméricos preparados mediante: **A)** Inmersión. **B)** Aerografía.

También se observaron mejores resultados viricidas con los filtros preparados por aerografía. Como ejemplo, en la **Figura 2.A** muestra una comparativa de la actividad viricida frente a SARS-CoV-2 a 30°C entre ambos métodos de impregnación de la fase activa. Mientras que en los filtros impregnados con la fase activa por aerografía se observó una reducción del título viral de hasta 4 logaritmos con respecto al control (datos mostrados en verde); en el caso de los filtros impregnados por inmersión la reducción del título viral con respecto al control fue de 1 logaritmo (datos mostrados en rojo). Debido a estos resultados, la evaluación del efecto viricida a distintas temperaturas (25, 30 y 37 °C) se realizó solamente con los filtros preparados por aerografía, obteniéndose, en todos los casos, reducciones del título viral de hasta 3 logaritmos (**Figura 2.B**). Resultados similares de inactivación viral se han obtenido con los virus HCoV-229E y HRV-14 (datos no mostrados).

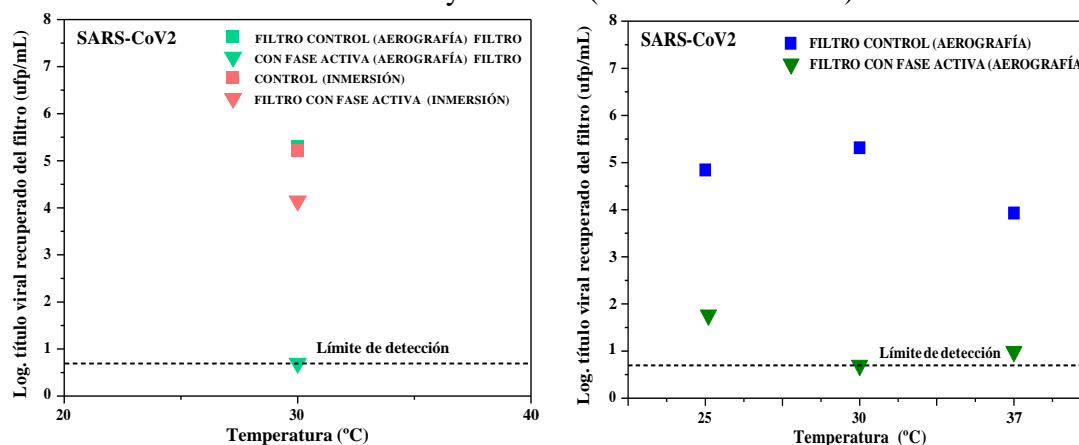


Figura 2. Evaluación viricida de los filtros frente a SARS-CoV2 a distintas temperaturas. Cada punto de la gráfica indica la media de cuatro muestras independientes. El límite de detección de la técnica (5 ufp/mL) se indica en línea discontinua. **A)** Filtros mediante inmersión y aerografía a 30°C durante 60 minutos. **B)** Filtros mediante aerografía a distintas temperaturas durante 60 minutos.

Por último, se ha evaluado el efecto bactericida a 37°C durante 60 minutos con *E. Coli* y *S. Aureus*, no recuperándose en ningún caso ufc de los filtros impregnados con la fase activa el (límite de detección 1 ufc/mL).

Agradecimientos – Se agradece la financiación recibida del CSIC PTI+ Salud Global, Nextgeneration EU y de la Fundación La CaixaResearch a través del proyecto SafeAir, HR22-00813.

Referencias

- [1] A. C. Fears et al., “Persistence of Severe Acute Respiratory Syndrome Coronavirus 2 in Aerosol Suspensions - Volume 26, Number 9—September 2020 - Emerging Infectious Diseases journal - CDC,” *Emerg Infect Dis*, vol. 26, no. 9, Sep. 2020
- [2] G. Berry, A. Parsons, M. Morgan, J. Rickert, and H. Cho, “A review of methods to reduce the probability of the airborne spread of COVID-19 in ventilation systems and enclosed spaces,” *Environ Res*, vol. 203, Jan. 2022.
- [3] Alcamí, A., Val, M. del, Hernán, M., Latassa, P., Jiménez, J. L., Querol, X., Robustillo, A., Sánchez Moragas, G., & Valencia, A, “Informe científico sobre vías de transmisión SARS-CoV-2”, 2020.

HIDROGENÓLISIS DE GLICEROL EN FASE ACUOSA CON H₂ ENDÓGENO SOBRE CATALIZADORES DE Ni Y Mo: EFECTO DE LA VELOCIDAD ESPACIAL EN LA DISTRIBUCIÓN DE PRODUCTOS

G. Llorente¹, D. Gallego-García¹, J.L. Ayastuy¹, U. Iriarte-Velasco², M.A. Gutiérrez-Ortíz¹

¹ Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ciencia y Tecnología, UPV/EHU, Sarriena S/N 48940 Leioa, España.

² Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Farmacia, UPV/EHU, Paseo de la Universidad, 7 01006 Vitoria-Gasteiz, España.
daniel.gallego@ehu.eus

El aumento de la temperatura global, causado por la emisión de gases de efecto invernadero es una de las mayores preocupaciones ambientales. Para reducir estas emisiones se necesita una transición hacia nuevas fuentes de energía renovables y sostenibles. El glicerol, compuesto orgánico que se produce en grandes cantidades durante la producción de biodiesel, es una de las principales moléculas plataforma derivadas de la biomasa. La revalorización de esta molécula es una alternativa prometedora para la economía circular. La hidroxigenación (HDO) en fase acuosa produce productos líquidos con menor contenido en oxígeno, mediante el uso de hidrógeno. Para producir in-situ el hidrógeno necesario para la HDO 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) MoNiAl, por sol-gel, añadiendo 1% Mo (en peso) durante la síntesis; y (iii) Mo/NiAl, por impregnación de Mo (1% en peso) sobre NiAl. NiAl y MoNiAl se han calcinado a 850 °C y Mo/NiAl a 400 °C. Los sólidos preparados han sido caracterizados mediante diversas técnicas. La reacción se ha llevado a cabo en un reactor de lecho fijo a 235 °C y 45 bar con el catalizador reducido in-situ a 700 °C durante 2 h y alimentando una disolución 10% glicerol/agua. Se han estudiado diferentes valores de velocidad espacial, desde 6 h⁻¹ hasta 36 h⁻¹. El producto gas de la reacción se ha analizado en continuo por micro-GC y el producto líquido, a distintos tiempos de reacción, ha sido analizado mediante GC-FID y TOC. Algunas de las propiedades físico-químicas de los catalizadores se recogen en la **Tabla 1**.

Tabla 1. Propiedades generales de los catalizadores calcinados y reducidos.

Catalizador	Mo (% _w)	S _{BET} (m ² /g)*	d _{Ni} ^{0a} (nm)	Área metálica ^b (m ² _{Ni} ⁰ / g _{cat})	Densidad de sitios ácidos Brönsted ^c (μmol _{2,6-DMP} /m ²)
NiAl	-	65.2 (43.4)	12.9	1.38	0.91
MoNiAl	1.02	33.6 (34.5)	9.9	1.99	1.32
Mo/NiAl	1.06	43.7 (30.1)	7.9	1.90	1.48

*En paréntesis, valores para las formas reducidas; ^a por XRD; ^b por quimisorción de H₂; ^c por quimisorción de 2,6-DMP.

Independientemente del método de síntesis utilizado, se consigue la carga deseada de molibdeno. Para los sólidos reducidos NiAl y Mo/NiAl, la superficie específica disminuye considerablemente con respecto a la forma calcinada, mientras que para MoNiAl se mantiene

prácticamente invariable. En general, al dopar con molibdeno, el tamaño del cristalito de Ni metálico disminuye, reduciéndose casi en un 40% para el catalizador preparado por impregnación. Por quimisorción de hidrógeno se determina el área metálica, presentando una mayor cantidad de sitios metálicos disponibles los catalizadores dopados (hasta un 44% más en el caso de MoNiAl). Análogamente, el dopaje con Mo, aumenta sustancialmente la densidad de sitios ácidos tipo Brönsted necesarios para la deshidratación.

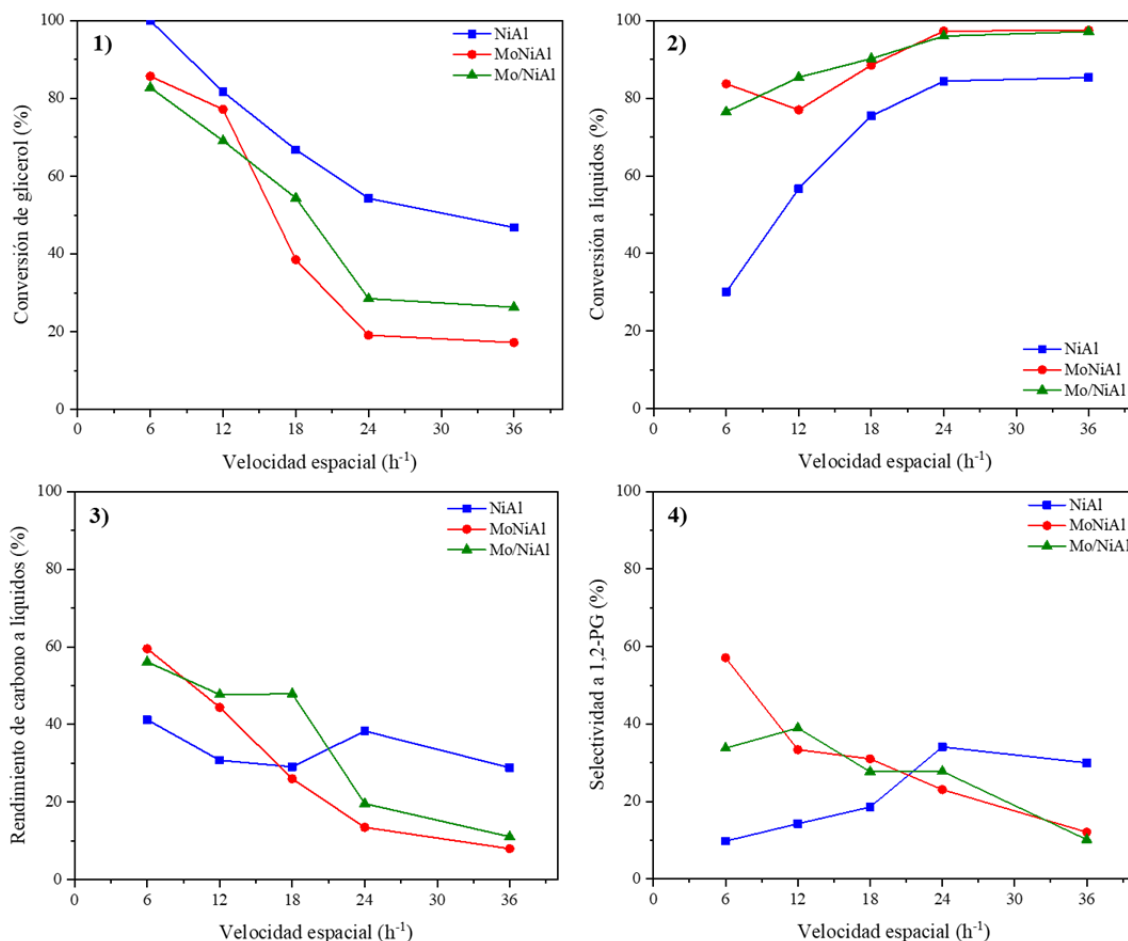


Figura 1. ¹conversión de glicerol, ²conversión a productos líquidos, ³rendimiento de carbono a líquidos y ⁴selectividad a 1,2-PG frente a velocidad espacial. Datos para 4 h TOS.

En la **Figura 1** se muestran algunos índices de reacción en función de la velocidad espacial. Cuanto mayor es ésta, la conversión de glicerol disminuye para todos los catalizadores, debido al menor tiempo de contacto. Para 12 h⁻¹ los tres catalizadores presentan valores cercanos de conversión (isoconversión). A mayor velocidad espacial, aumenta la conversión a productos líquidos. El dopaje con molibdeno afecta positivamente en la conversión a productos líquidos, debido principalmente a su mayor área metálica y densidad de sitios ácidos. De forma análoga, los catalizadores dopados ofrecen mayores rendimientos de carbono a líquidos y mayores selectividades a 1,2-PG que el catalizador sin dopar a bajas velocidades espaciales. Sin embargo, para NiAl se observa un punto de inflexión (18 h⁻¹), a partir del cual se produce un ligero aumento tanto en el rendimiento de carbono a líquidos como en la selectividad a 1,2-PG.

Agradecimientos

Este trabajo cuenta con la financiación del proyecto PID2019-106692RB-I00 de MCIN/AEI /10.13039/501100011033.

EFFECTO DE LOS CLUSTERING DE Al EN HIDROTALCITAS DE Mg-Al PARA LA OXIDACIÓN CATALÍTICA DE BAEYER-VILLIGER

D. Cosano¹, A. Seijas², V. Oestreicher², G. Abellán², J.R. Ruiz¹

¹*Departamento de Química Orgánica, Instituto Químico para la Energía y el Medioambiente (IQUEMA), Facultad de Ciencias, Universidad de Córdoba, Campus de Rabanales, Edificio Marie Curie, E-14071 Córdoba, España*

²*Instituto de Ciencia Molecular (ICMol), Universidad de Valencia, Catedrático José Beltrán Martínez, 2, 46980 Paterna, Spain. Q92cohid@uco.es*

Las hidrotalcitas (HTs) pertenecen a la familia de las arcillas aniónicas. Estos compuestos están relacionados estructuralmente con el hidróxido de magnesio [brucita, Mg(OH)₂], donde los cationes magnesio están en el centro de los octaedros coordinados con grupos hidroxilo (OH⁻) en sus vértices, cuyos octaedros comparten bordes y forman capas apiladas. En las HTs, las capas de hidroxilo están cargadas positivamente porque algunos iones de cationes divalentes (Mg²⁺) se reemplazan con cationes trivalentes (normalmente Al³⁺). Para asegurar la electroneutralidad en la estructura general, la carga es contrarrestada por los aniones presentes en el espacio interlamilar, junto con las moléculas de agua. Por lo tanto, la fórmula general de una HT es [M(II)_{1-x}M(III)_x(OH)₂]^{x+}[A_{x/n}]ⁿ⁻·mH₂O, donde M(II) y M(III) son el metal divalente y trivalente, respectivamente, y A es un anión. La síntesis de estos materiales, tanto a nivel de laboratorio como industrial, es relativamente sencilla y de bajo costo. Los métodos de síntesis abarcan desde la coprecipitación, precipitación homogénea, sol-gel, hidrotermal, ultrasonidos, microondas y mecanoquímica. El método empleado aporta diferencias en la estructura y propiedades de estos materiales, por lo que son ampliamente investigadas debido a su aplicación en muchos campos científicos. En la actualidad, las HTs presentan diversas aplicaciones como adsorbentes, catalizadores heterogéneos, así como soportes de moléculas de interés.

En este trabajo se estudió la variación del cluster de Al al sintetizar HT por dos métodos diferentes: uno hidrotermal y otro mediante la ruta del epóxido. Este último es un método de síntesis menos utilizado pero que provoca variaciones estructurales en las HTs realmente interesantes. Los diferentes materiales sintetizados y caracterizados se utilizaron como catalizadores en la oxidación Baeyer-Villiger (BV).

En todos los casos, las hidrotalcitas se sintetizaron empleando una relación Mg:Al de 2:1 y sales de cloruro hidratadas: MgCl₂·6H₂O and AlCl₃·6H₂O. Las condiciones iniciales se ajustaron dependiendo del protocolo de síntesis ya sea hidrólisis hidrotermal de la urea (ARR) o la alcalinización a temperatura ambiente por la ruta del epóxido (ER). Con el objetivo de que ambos materiales posean el mismo anión interlamilar se realizó un proceso de intercambio iónico con carbonato (CO₃²⁻).

Una vez finalizado el proceso de síntesis, los materiales fueron caracterizados mediante difracción de rayos X (XRD), espectroscopía Raman, espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier con reflectancia total atenuada (ATR-FTIR), espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS), microscopia electrónica de transmisión (TEM) y resonancia magnética nuclear de ²⁷Al (²⁷Al NMR).

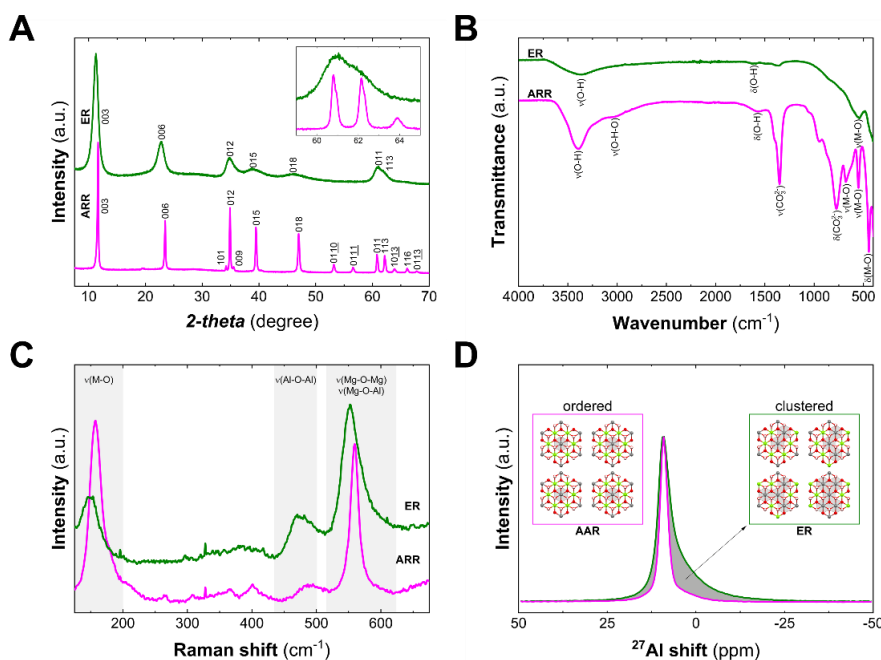


Figura 1. Caracterización de los materiales sintetizados

La figura 1 muestra los resultados de la caracterización estructural de las muestras basadas en MgAl obtenidas a través de enfoques sintéticos basados en urea hidrotérmal (ARR) y la ruta del epóxido (ER). Los patrones XRD indexados representan un tamaño de cristalito más pequeño en el caso de las muestras de ER (A). Los espectros ATR-FTIR confirman la presencia, en HT, y la ausencia, en ER, de carbonato como anión interlamilar, mientras que las señales por debajo de 750 cm^{-1} muestran cambios en los cationes (B). La espectroscopia Raman sugiere un mayor grado de agrupamiento de Al para ER, como lo demuestra la señal pronunciada alrededor de $450\text{-}500\text{ cm}^{-1}$ (C). Los espectros de RMN de ^{27}Al confirman el mayor grado de agrupamiento de Al en el caso de la muestra ER, como se observa por la asimetría de la señal (representada en gris). Representación esquemática para la vista 00l de estructuras perfectamente ordenadas (ARR) y agrupadas para hidrotalcitas que contienen Mg (verde) y Al (gris) (D).

La figura 2 muestra los resultados obtenidos en los ensayos catalíticos en la reacción de Baeyer-Villiger a 90°C en un matraz que contenía 0.012 mol de ciclohexanona, 0.1 mol de peróxido de hidrógeno (30%) y 0.1 g de catalizador. Los productos resultantes fueron identificados mediante cromatografía de gases. Los resultados mostraron una mayor conversión para el catalizador ER mostrando una velocidad inicial muy superior al ARR. En todos los casos la selectividad fue de un 100 %. A su vez, se han realizado ensayos de reciclabilidad de los materiales mostrando conversiones similares para el ER mientras que para el ARR presentan una disminución en la actividad catalítica general del material.

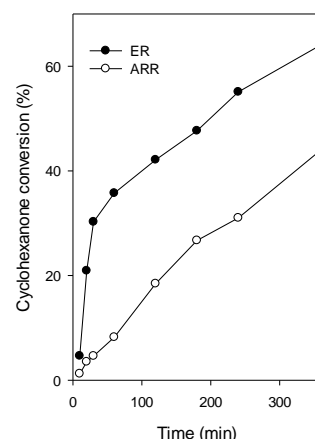


Figura 2. Resultados catalíticos

Agradecimientos

Los autores desean agradecer el apoyo financiero del Gobierno de Andalucía (proyecto ProyExcel_00492 y grupo FQM-346), al Ministerio de Ciencia e Innovación del Gobierno de España (proyectos RTI2018-101611-B-I00 y PDC2022-133973-I00) y Fondos Feder. D. C. agradece la financiación adicional del programa Fondo Social Europeo de Andalucía 2014-2020 (DOC_01376).

GENERACIÓN DE MESOPOROSIDAD EN ZEOLITA OMEGA MEDIANTE TRATAMIENTOS POSTSÍNTESIS CON SURFACTANTES

J. Pérez-Pariente¹, A. Vidal de la Fuente¹, A. Mekki², B. Boukoussa^{2,3}, M. Grande¹, E. Sastre¹, C. Márquez-Álvarez¹, M. Sánchez-Sánchez¹

¹Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (ICP-CSIC), Marie Curie 2. 28049. Madrid. España. ²Département de Génie des Matériaux, Faculté de Chimie, Université des Sciences et de la Technologie Mohamed Boudiaf; Oran, Algeria; ³Laboratoire de Chimie des Matériaux L.C.M, Université Oran, Oran, Algeria.

jperez@icp.csic.es

La generación de mesoporosidad intracrystalina en materiales zeolíticos es un tema de gran interés, ya que facilita el procesado de moléculas voluminosas cuyo tamaño molecular es del orden o excede el tamaño de los microporos. Una de las metodologías de mayor éxito para lograr ese objetivo es el tratamiento post-síntesis de las zeolitas con surfactantes alquilamonio de cadena larga en medio básico, que, en lo que se refiere a zeolitas de poro grande constituidas por anillos de 12 tetraedros (12R), ha sido reportado para los materiales de baja relación Si/Al Faujasita [1] y L [2], y para la zeolita Beta de alta relación Si/Al [3]. En este trabajo se explora esta estrategia para la zeolita Omega, que tiene canales unidireccionales de 12R y relación Si/Al intermedia, en el rango 3-5, determinándose las condiciones para generar esa mesoporosidad y el impacto de esta sobre la acidez y actividad catalítica de los materiales resultantes.

La zeolita Omega fue sintetizada mediante tratamiento hidrotérmico de geles con una composición molar $1\text{Al}_2\text{O}_3 : 5.7\text{SiO}_2$ (Ludox 30 wt%) : $3.16\text{NaOH} : 0.47\text{TMAOH} : 96.15\text{H}_2\text{O}$, a $110\text{ }^\circ\text{C}$ durante 3 días. Las muestras se calcinaron en aire a $550\text{ }^\circ\text{C}$ y a continuación fueron intercambiadas con una disolución de NH_4Cl , y después calcinadas en aire a $550\text{ }^\circ\text{C}$. La forma ácida así obtenida (Om-H) fue tratada con 100% de vapor de agua 2 h a $620\text{ }^\circ\text{C}$, lo que elimina Al de la red como indica el desplazamiento de la banda $\nu(\text{Si-O})$ más intensa del espectro IR (Tabla 1). Una parte de esta muestra se trató con 0.3M HCl a $90^\circ\text{C}/2\text{h}$ para eliminar el aluminio extrarred generado durante el tratamiento con vapor. Esos tres sólidos (muestras calcinada, en forma ácida (Om-H), y vapor + HCl) se trataron con disoluciones de bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTA, 0,55 % o 1,09 % en peso, esta última correspondiente a 32 mL de disolución de CTA) en amoníaco acuoso, a $80\text{ }^\circ\text{C} - 100\text{ }^\circ\text{C}$ entre 6 y 16 h. Los sólidos resultantes se caracterizaron mediante análisis químico, TGA/DTG, TEM, SEM, adsorción de N_2 , IR, adsorción de piridina y ^{29}Si y ^{27}Al MAS NMR, y fueron ensayados en la isomerización/desproporciónación de m-xileno a $350\text{ }^\circ\text{C}$.

Los tratamientos de la forma ácida (Om-H) y de la tratada con vapor con las disoluciones de CTA no generaron mesoporosidad (resultados no mostrados). Sin embargo, este tratamiento aplicado a la muestra tratada con vapor y luego con HCl produjo abundante mesoporosidad (Tabla 1, muestras "CTA"). Las isotermas de adsorción de N_2 de los materiales resultantes mostraron un incremento pronunciado de la adsorción a $p/p_0 \sim 0.35$, característica de una distribución homogénea de tamaño de mesoporos centrada en 4 nm inducida por micelas de CTA, lo que sugiere que están presentes en los materiales tratados. Esos tratamientos preservan la integridad estructural de las zeolitas (Figura 1A), y no se observa ninguna evidencia de la presencia eventual de fases mesoporosas ordenadas separadas (Figura 1B), que también se descartan mediante SEM. Por lo tanto, puede concluirse que esos tratamientos generan

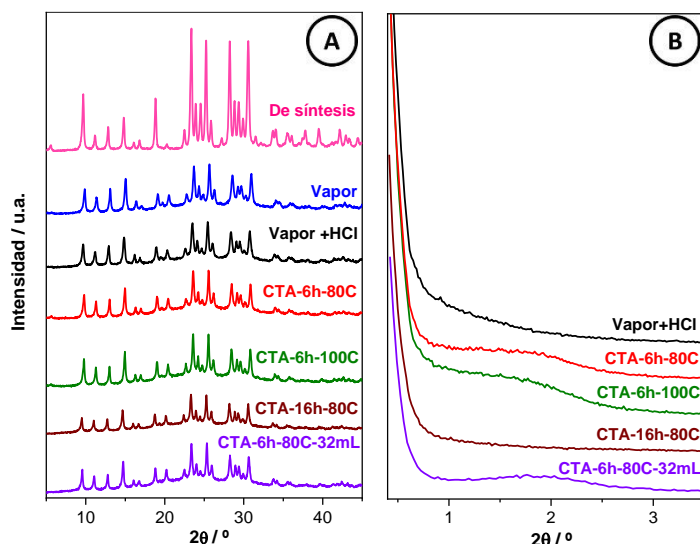


Figura 1. Difractogramas de rayos X a ángulo alto (A) y bajo (B) de las muestras omega antes y después del tratamiento con CTA.

necesarias para lograr la generación de mesoporosidad. Esos resultados sugieren la existencia de un valor umbral de la relación Si/Al para que el CTA produzca mesoporosidad.

mesoporosidad en el seno de los cristales de la zeolita. El TGA muestra la presencia de material orgánico cuya cantidad depende de las condiciones de tratamiento (% CTA, Tabla 1), que también influyen marcadamente en las propiedades texturales de los materiales, alcanzándose superficies de mesoporos del orden de $200 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. La desaluminización de las muestras mediante tratamiento con vapor de agua a alta temperatura y la eliminación posterior de las especies extrarreticulares que se forman en ese proceso mediante tratamiento con HCl son

Tabla 1. Caracterización de diferentes muestras omega antes y después del tratamiento con CTA.

Sample	$S_{\text{BET}}/\text{m}^2\text{g}^{-1}$	$S_{\text{mic}}/\text{m}^2\text{g}^{-1}$	$S_{\text{mes}}/\text{m}^2\text{g}^{-1}$	$V_{\text{tot}}/\text{cm}^3\text{g}^{-1}$	$V_{\text{mes}}/\text{cm}^3\text{g}^{-1}$	% CTA	$v(\text{Si-O})/\text{cm}^{-1}$
Om-H	456	411	45	0,224	0,070	-	998
Vapor	228	146	82	0,166	0,107	-	1041
Vapor+HCl	333	266	67	0,184	0,080	-	1043
CTA-6h-80C	267	59	209	0,209	0,182	13,9	1048
CTA-6h-100C	298	123	175	0,190	0,138	14,4	-
CTA-16h-80C	300	113	187	0,199	0,151	14,6	1035
CTA-6h-80C-32mL	390	134	256	0,262	0,204	14,6	

Las muestras tratadas con CTA fueron ligeramente menos activas que la muestra tratada con vapor + HCl en la isomerización de m-xileno, lo que está relacionado con el menor contenido de Al de las primeras. La relación p/o es ~ 1.1 para todas ellas. La relación i/d disminuye monótonamente al aumentar la conversión, como cabe esperar en esta reacción, pero las muestras tratadas con CTA siguieron la misma tendencia que las no tratadas. Es decir, la mayor mesoporosidad de las muestras tratadas no se traduce en un aumento de la selectividad hacia los voluminosos trimetilbencenos, un comportamiento cuyas causas se discutirán en el trabajo.

Agradecimientos: Trabajo financiado por MCIN/AEI/10.13039/501100011033, España, a través del proyecto PID2019-107968RB-I00.

Referencias

- [1] J. García-Martínez, C. Xiao, K. A. Cychosz, K. Li, W. Wan, X. Zou, X. M. Thommes, *ChemCatChem*, **2014**, *6*, 3110-3115.
- [2] A. Al-Ani, J. J. C. Haslam, N. E. Mordvinova, O. I. Lebedev, A. Vicente, C. Fernandez, V. Zholobenko, *Nanoscale Adv.*, **2019**, *1*, 2029-2039.
- [3] N. Suárez, J. Pérez-Pariente, F. Mondragón, A. Moreno, *Microporous Mesoporous Mater.* **2019**, *280*, 144-150.

CATALIZADORES SOPORTADOS EN NANOFIBRAS DE CARBONO PARA LA PRODUCCIÓN DE BIOCOMBUSTIBLE A PARTIR DE CERAS FISCHER-TROPSCH

C. Di Stasi, M. Andrades, A. Ayala-Cortés, D. Torres, J. L. Pinilla, I. Suelves

Instituto de Carboquímica. Miguel Luesma Castán, 4. 50018, Zaragoza, España

cdistasi@icb.csic.es

Introducción

Uno de los mayores problemas relacionados con la producción de biocombustibles líquidos a partir de gas de síntesis a través del proceso de Fischer-Tropsch (FT) es el bajo rendimiento a destilados medios y la alta selectividad hacia parafinas pesadas, comúnmente denominadas ceras (átomos de C > 21). Estos productos pesados presentan altas viscosidades y altas temperaturas de congelación, lo que impide su uso directo como combustible para el transporte. Para aumentar el rendimiento total del proceso FT y su rentabilidad económica, las ceras se pueden someter a un proceso de hidrocraqueo/isomerización que consiste en una reducción de la longitud de las cadenas parafínicas junto con un aumento de su nivel de ramificación. Para conseguir un control sobre la distribución de productos deseados es imprescindible el empleo de un catalizador bifuncional que combine la presencia de sitios ácidos de Brønsted (aportados por el soporte) y de sitios de hidro/deshidrogenación (conseguidos con la deposición de nanopartículas metálicas). Los soportes catalíticos más estudiados en literatura son sólidos ácidos como la zirconia, las zeolitas o los silicoaluminofosfatos, mientras que para los sitios de hidro/deshidrogenación se suelen emplear metales nobles o de transición como el Pt, el Ni, el Mo o el Pd. La búsqueda de soportes económicos, así como el creciente interés hacia el empleo de materiales procedentes de fuentes renovables han promovido la utilización de materiales de carbono como el biochar o las nanofibras (CNF) y nanotubos (CNT) de carbono como soportes catalíticos. Además, la facilidad de la modificación de las propiedades de estos materiales (acidez, área superficial, porosidad, etc.) los hace más versátiles para diferentes procesos catalíticos. Sin embargo, el uso de dichos materiales en reacciones de hidrocraqueo/hidroisomerización supone un reto debido a la menor acidez de los materiales de carbono en comparación con los soportes convencionales.

Experimental

El objetivo de este trabajo es el desarrollo de un catalizador soportado sobre CNF para el proceso de mejora de ceras FT. Las nanofibras utilizadas como soporte para la producción de catalizadores de Ni fueron previamente sometidas a diferentes tratamientos de funcionalización con el fin de modificar su acidez. Con el fin de comparar la actividad de los catalizadores sintetizados con otros trabajos presentes en la literatura, se ha empleado hexadecano (C₁₆H₃₄) como compuesto modelo de los productos del proceso FT. Los ensayos se llevaron a cabo en un reactor batch durante 3 h, a 300 °C y 30 bar iniciales de H₂, empleando una ratio $g_{\text{Cat}}/g_{\text{C}_{16}}$ de 4. Las condiciones operativas fueron establecidas utilizando un catalizador de referencia con un 10 % en peso de Ni soportado sobre sílice-alúmina comercial (Siral40, SASOL).

Resultados y conclusiones:

Los resultados obtenidos con el catalizador de referencia (Ni10Siral40) y con el catalizador soportado sobre CNF previamente oxidadas con HNO₃ (Ni10CNF_{ox}) están resumidos en la **Figura 1**. Comparando las conversiones obtenidas es posible establecer que la actividad

general de ambos catalizadores es similar. No obstante, hay una diferencia destacable entre las dos distribuciones de productos, dado que el catalizador basado en sílice-alúmina dio lugar a la formación casi exclusiva de isómeros de $C_{16}H_{34}$, mientras que el catalizador basado en CNF obtuvo una bajo rendimiento a isómeros y una elevada presencia de productos de craqueo. La caracterización de los catalizadores muestra una menor acidez del catalizador soportado en la CNF en comparación con el catalizador soportado en Siral40, mientras que la dispersión de la fase metálica no muestra diferencias significativas. Por tanto, esto indica que el catalizador soportado en el material de carbono presenta un desequilibrio entre los sitios ácidos y metálicos que favorece casi exclusivamente el mecanismo de craqueo respecto al de isomerización.

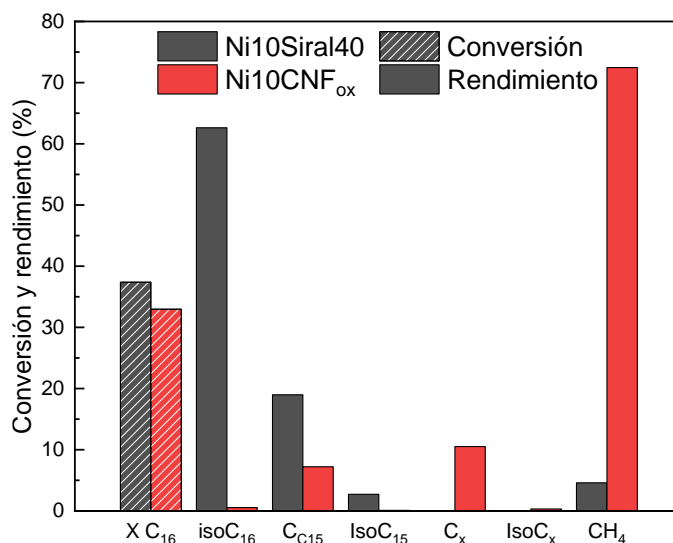


Figura 1. Conversión de C_{16} (X) y rendimientos a productos obtenidos con Ni10Siral40 y Ni10CNF_{ox}.

Las CNF se han sometido a distintos tratamientos químicos y termo-químicos orientados al incremento de su acidez superficial. Además, se ha modificado la carga de fase metálica en el catalizador. Estos tratamientos buscan mejorar el equilibrio entre los centros activos y metálicos del catalizador soportado en CNF, lo cual puede mejorar significativamente sus prestaciones en la reacción de hidrocrqueo/hidroisomerización de hexadecano.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado por el Ministerio de Ciencia e Innovación (MCIN)/Agencia Estatal de Investigación (AEI/10.13039/501100011033) a través del proyecto de I+D+i PID2020-115053RB-I00 y por el MCIN con fondos NextGenerationEU de la Unión Europea (PRTR-C17-I1) dentro del programa Energía e Hidrógeno -CSIC, como parte de la Plataforma Temática Interdisciplinar del CSIC (PTI+) Transición Energética Sostenible+ (PTI-TRANSENER+). D.T. agradece al MICIN la concesión de la ayuda Juan de la Cierva Incorporación (JdC-I) (IJC2020-045553-I).

SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND CATALYTIC PROPERTIES FOR THE ETHANOL TRANSFORMATION OF La-Mg HYDROTALCITES

D. Ballesteros Plata¹, J. A. Cecilia¹, I. Barroso Martín¹, A. Infantes-Molina¹, G. Balestra², T. Tabanelli², F. Cavani², J.M. López Nieto³, M. Montaña⁴, E. Rodríguez Castellón¹

¹*Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias, Universidad de Málaga, Campus de Teatinos, 29071, Málaga, Spain*

²*Dipartimento di Chimica Industriale "Toso Montanari", Università di Bologna, Viale del Risorgimento 4, Bologna, Italy*

³*Instituto de Tecnología Química, Universitat Politècnica de València-Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Avenida de los Naranjos s/n, 46022, Valencia, Spain*

⁴*Departamento de Tecnología Química, Energética y Mecánica, Escuela Superior de Ciencias Experimentales y Tecnología, Universidad Rey Juan Carlos, calle Tulipán s/n, Madrid, Spain*
daniel.ballesteros@uma.es

Ethylene is considered a key feedstock for the chemical industry because it is possible to obtain a wide range of products such as ethylene oxide, ethylbenzene, 1,2-dichloroethane, polyethylene resin, ethylene glycol, among others [1]. Traditionally, ethylene has been synthesized by steam cracking, however, this process requires a high-energy cost. Therefore, it is necessary to develop an alternative process that is less expensive and friendly to the environment. In this sense, it is possible to obtain ethylene from the dehydration reaction of ethanol produced in sugar platforms for the transformation of lignocellulosic biomass from agricultural waste [2].

In this work, MgO/La₂O₃ catalysts with different Mg/La molar ratios have been prepared. All the catalysts had been calcined at 600°C/3h with a heating ramp of 2°C/min. The catalysts were tested in the reaction system to study their activity in the ethanol gas-phase conversion. The catalysts were characterized by XPS, XRD, TEM-EDX, CNH analysis, adsorption-desorption of N₂ at -196 °C, NH₃-TPD and CO₂-TPD.

With the increase in the amount of La, the catalytic activity increased from an ethanol conversion of 20.4% over MgO to 84.2% on the Mg/La=1 mixed oxide (Table 1). The ethylene selectivity increased with the La amount, going from 16% over the MgO catalyst to 87% over the mixed oxide with a Mg/La=1 molar ratio. It was verified for the Mg/La=3 sample that by decreasing the temperature from 400 to 350 °C there was a drastic decrease in the EtOH conversion, from 75.4% to 20.2%, respectively. In this case, ethylene was again the main product and its selectivity increased from 51.9% to 77.6%.

Table 1. Ethanol conversion and selectivity. Reaction conditions: 5 v/v% EtOH in N₂, P: 1 atm, T_R: 400°C, WHSV: 0.30 g_{EtOH}/(g_{cat}·h).

Sample	Conversion, Selectivity (%)								
	EtOH	Acetalde- hyde	1-Butanol	Butenes	Ethylene	CO ₂	Higher Alcohols	Ketones	Others
MgO	20.4	30.7	23.5	11.8	16.0	1.0	5.2	3.9	11.3
Mg/La=4	74.4	4.2	3.0	6.8	57.8	10.0	0.0	13.6	4.6
Mg/La=3	75.4	4.6	4.0	6.7	51.9	10.0	0.0	16.1	4.7
Mg/La=2	72.4	1.6	0.9	5.1	77.5	6.0	0.0	4.4	4.7
Mg/La=1	84.2	1.0	0.1	4.9	87.0	4.0	0.0	1.6	2.0
La O_{2 3}	28.9	5.9	0.8	-	72.8	4.0	0.0	10.6	6.2

It is important to note that, in catalysts with excess of Mg it is also observed the formation of acetaldehyde/1-butanol, by a Guerbet mechanism, which decreases when increasing the La content.

Surface analysis showed that the specific surface area is small (16-31 m²/g) in all Mg/La samples and that the pore volume increases with Mg content. The same trend was observed when studying the basicity by CO₂-TPD: as the amount of magnesium increases, the density of basic sites increases due to MgO (weak strength), while stronger basic sites are attributed to the presence of La₂O₃. The quantification and the strength of the acid sites were analyzed by NH₃-TPD. The obtained data revealed that the amount of acid sites was negligible in comparison to the basic ones.

In the fresh samples, XPS and XRD revealed that the La₂O₃ catalyst is more prone to suffer carbonation than the rest of the catalysts. In the same way, the progressive incorporation of Mg-species diminishes the trend to carbonation. The analysis of C 1s core level spectra of the used catalysts showed the increase of the contribution ascribed to carbonate species in all cases (also seen by XRD), and a new contribution located about 286.0-286.5 eV, which was assigned to C-OH or C-O-C bonds, was also observed. This signal could be ascribed to the adsorption between the basic sites with the alcohols.

XRD analysis showed that the La₂O₃ sample displays narrower peaks, which implies higher crystallinity and lower porosity. As the amount of magnesium species increases, diffraction peaks of greater width and lower intensity are observed, which translates into smaller particles that therefore generate more voids in the structure, giving rise to a greater surface area. These results correspond to those obtained in the textural analysis.

Mapping by EDX showed how La- and Mg-species were agglomerated in zones, discarding the formation of the MgLa₂O₄ spinel.

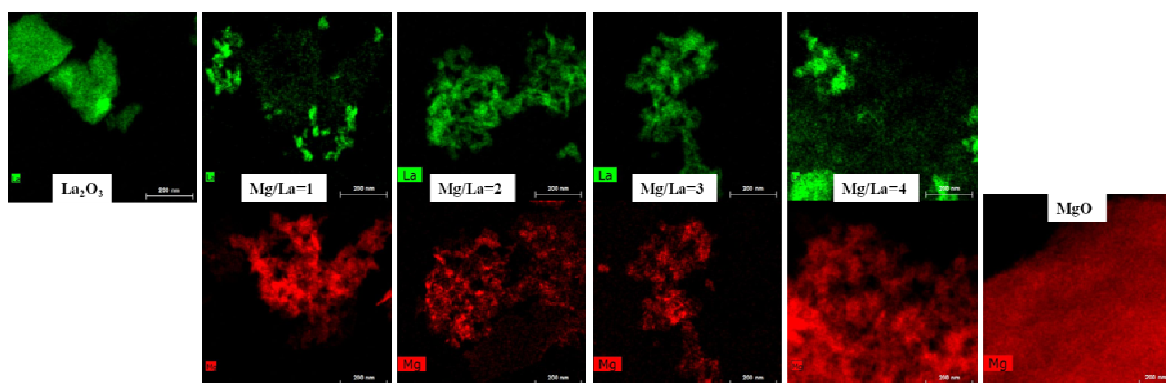


Figure 1. Mapping for the fresh samples.

Acknowledgements.

The authors gratefully acknowledge the financial support Ministerio de Ciencia e Innovación (Spain) (Grants TED2021-130756B-C3, PID2021-126235OB-C31 and PID2021-126235OB-C32).

References.

1. Ghanta M, Fahey D, Subramaniam B (2014) Environmental impacts of ethylene production from diverse feedstocks and energy sources. *Applied Petrochemical Research* 4:167–179. <https://doi.org/10.1007/s13203-013-0029-7>
2. Gonçalves MCP, Romanelli JP, Cansian ABM, et al (2022) A review on the production and recovery of sugars from lignocellulosics for use in the synthesis of bioproducts. *Industrial Crops and Products* 186:. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2022.115213>

Ba_{0.9}A_{0.1}MnO₃ (A=Mg, Ce, La) PEROVSKITE-TYPE CATALYSTS FOR CO OXIDATION IN SIMULATED GDI EXHAUST CONDITIONS

N. Ghezali, A. Díaz Verde, M. J. Illán Gómez

*Departamento de Química Inorgánica, Universidad de Alicante, San Vicente del Raspeig,
gheزالinawel34@gmail.com*

Introduction:

The family of perovskite mixed oxides is known for its catalytic properties, hydrothermal stability, high recyclability, and low cost compared to platinum group metals (PGMs). The general formula of perovskites is ABO₃, where the larger A cation has a 12-coordination number, and the B cation coordinates with 6 neighboring atoms. Partial substitution of A and/or B atoms by other cations can enhance catalytic properties by creating structural defects such as anionic or cationic vacancies and/or by changing the oxidation state of B cations to maintain electrical neutrality. In a previous study, the authors concluded that Ba_{0.9}MnO₃ and Ba_{0.9}A_{0.1}MnO₃ (A= Mg, Ce, La, denoted as B0.9M and BM-A, respectively) are active catalysts for the oxidation of soot generated by Gasoline Direct Injection (GDI) engines, presenting a higher selectivity to CO₂ than BaMnO₃ perovskite (BM). This is because: i) BM-Ce shows the highest emission of oxygen coming from the perovskite lattice and the best redox properties (due to Ce(IV)/Ce(III) redox pair) and, ii) B0.9M, BM-Mg and BM-La, show Mn(VI) as the main oxidation state, presenting B0.9M the largest amount of Mn(IV).

Based on this statement, in this work, Ba_{0.9}MnO₃ and Ba_{0.9}A_{0.1}MnO₃ (A=Mg, Ce, La) perovskites have been synthesized, characterized, and tested for CO oxidation. For comparative purposes, Pt(1%)/Al₂O₃ (from Sigma-Aldrich, named Pt-AL) was also used as a reference.

Materials and method:

The synthesis of BaMnO₃, Ba_{0.9}MnO₃ and Ba_{0.9}A_{0.1}MnO₃ (A=Mg, Ce, La) perovskite type mixed oxides was carried out by sol-gel method in an aqueous medium and using citric acid as a chelating agent. For sample characterization, N₂ adsorption (BET surface area), XRD, H₂-TPR, XPS and O₂-TPD were employed.

The catalytic activity for CO oxidation was carried out in Temperature Programmed Reaction (CO-TPR) conditions in two atmospheres simulating the GDI exhaust composition: i) 1% CO +1% O₂ in He and ii) CO 1% + 10% O₂ in He. The reaction was carried in a system composed by a quartz reactor coupled to a Gas Chromatograph (Agilent 8860) provided with a TCD and two packed columns (Porapak Q and MolSieve 13X) to following of the reactions products

Result and discussion:

The characterization results reveal that the addition of Ce, Mg and La to BM0.9: i) does not significantly change the hexagonal BaMnO₃ perovskite structure, ii) does not modify the BET surface area (see data in Table 1) which is slightly higher than for BM, iii) decreases the Mn(IV) content on the surface (see data XPS in Table 1), being similar to that of BM, iv) decreases the oxygen mobility, which is related with the presence of oxygen vacancies (see O₁/Ba+Mn+A XPS ratio in Table 1 for surface) and with reduction of Mn(IV) to Mn(III) and, for BM-Ce, also, with the reduction of Ce(IV) to Ce(III). Additionally, it is observed that only BM-La evolves a certain amount of oxygen at

intermediate temperature (denoted as α' -O₂ which comes from the oxygen adsorbed on surface vacancies).

Figure 1 shows the CO-TPR conversion profiles as a function of temperature in the two atmospheres used. The corresponding T_{50%} values (temperature to achieve the 50% of CO conversion) are included in Table 1. Note that all samples are active for CO oxidation since CO is not converted to CO₂ in the absence of catalysts (uncatalyzed profile in Figure 1). Thus, all catalysts decrease the T_{50%} value of BM (400°C), showing BM-La the lowest temperature (which is close to the T_{50%} of the platinum catalyst used as reference) in the poor oxygen reaction atmosphere. Finally, as it is shown by the $\Delta T_{50\%}$ values in Table 1, for B_{0.9}M, BM-Mg and BM-Ce catalysts the T_{50%} values are less sensible to the change in the partial pressure of oxygen than the platinum reference catalyst. This could be an advantage for practical application, as the conversion shown in the presence of these catalysts will be less affected by the fluctuation in the partial pressure of oxygen.

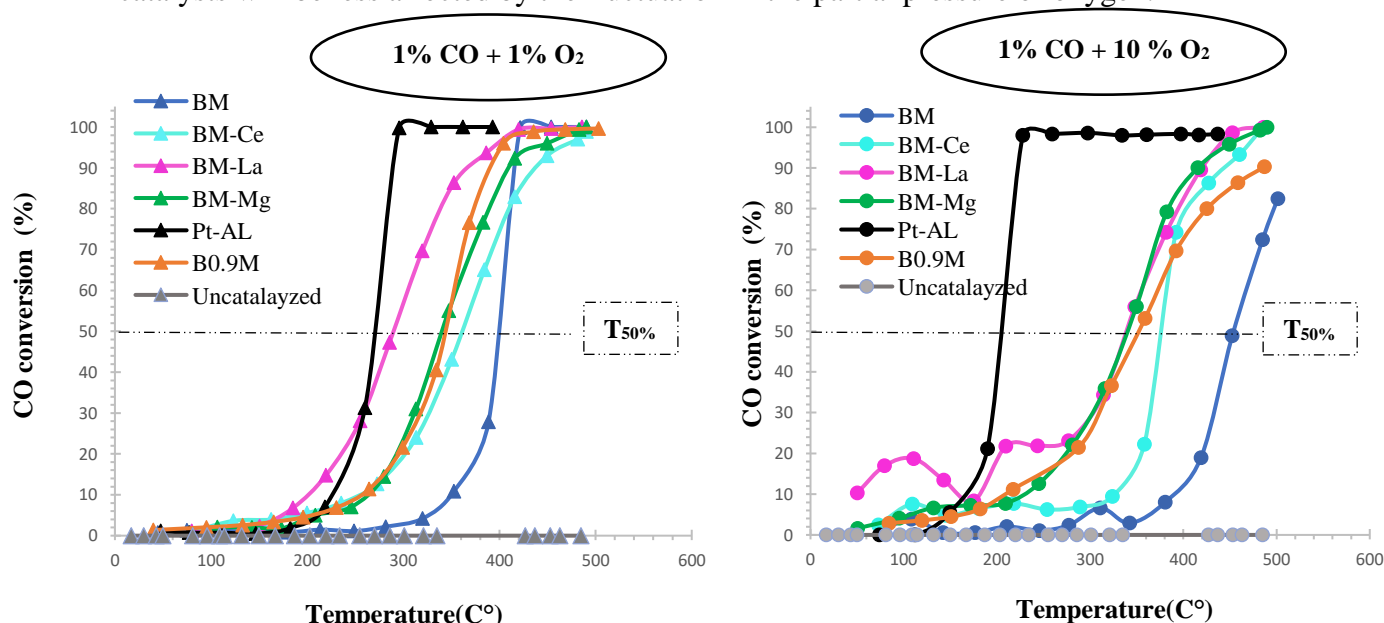


Figure 1. CO- TPR conversion profiles

Table 1. XPS and BET data and T_{50%} values for CO conversion during a CO-TPR test.

Catalysts	BET	XPS		T _{50%} (°C)		$\Delta T_{50\%}$ (°C)
		O ₁ /Ba+Mn+A (Theoretical 1.5)	Mn(IV)/Mn(III)	1% CO + 1% O ₂	1% CO + 10% O ₂	
BM	3	1.0	1.7	400	455	55
BM-Ce	10	1.1	1.4	360	373	13
BM-Mg	7	1.0	1.6	342	340	2
BM-La	7	1.0	1.6	290	340	50
B _{0.9} M	8	1.0	2.2	342	355	13
Pt-Al	/	/	/	265	229	44

Acknowledgements

The authors thank the Spanish Government (MICCIN, Project PID2019-105542RB-I00/AEI/10.13039/501100011033), the European Union (FEDER Funding) and the Generalitat Valenciana (Project CIPROM/2021-070) for financial support. N. Ghezali thanks the Algerian Government for her thesis fellowship and A. Diaz Verde thanks to University of Alicante for his research position (UAFPU 2021).

PRODUCCIÓN FOTOCATALÍTICA DE HIDRÓGENO POR SISTEMAS BIOINSPIRADOS DE Pt-TiO₂-g-C₃N₄

M. C. Herrera-Beurnio, F. J. López-Tenllado, J. Hidalgo-Carrillo, J. Martín-Gómez, R. Estévez, F. J. Urbano, A. Marinas

*Departamento de Química Orgánica, Instituto Químico para la Energía y el Medioambiente (IQUEMA),
Universidad de Córdoba, E-14071 Córdoba, España
jesus.hidalgo@uco.es*

La producción fotocatalítica de H₂ mediante foto-reformado (en especial de derivados de la biomasa) es una interesante alternativa a la generación mediante reformado con vapor de agua de combustibles fósiles (típicamente metano). El TiO₂ es uno de los principales fotocatalizadores empleados; sin embargo, su *bandgap* de 3.2 eV limita su uso al empleo de radiación UV. Dado que la principal fuente energética, la radiación solar, solo contiene un 5% de radiación UV, generar materiales capaces de aprovechar la mayor parte de esa radiación solar resulta esencial. En los últimos años la técnica 'bio-templating' ha permitido la creación de fotocatalizadores bio-inspirados en estructuras o plantillas biológicas, consiguiendo recrear la sofisticación, resistencia o adaptabilidad de estos materiales. Debido a que las hojas presentan fotosistemas muy eficientes en la captación de radiación solar a nivel molecular y estructural, su uso en la síntesis de fotocatalizadores de TiO₂ bio-inspirados ha sido objeto de estudio, ya que así se podrían crear materiales de este óxido metálico con capacidad de aprovechar un mayor porcentaje de la radiación disponible. Además, la creación de heterouniones entre este TiO₂ bio-inspirado y semiconductores como el g-C₃N₄ con capacidad de absorber luz visible ($E_g = 2.7$ eV), permitiría hacer materiales con una mayor eficiencia en el uso de radiación solar en las reacciones de foto-reformado para producción de H₂.

En este trabajo se ha llevado a cabo la síntesis de un fotocatalizador de TiO₂ bio-inspirado (AOL) a partir de hoja de olivo, un importante subproducto de las almazaras en la obtención de aceite de oliva. Posteriormente, para la obtención de una heterounión de TiO₂ y g-C₃N₄, AOL fue tratado en un método de impregnación-calcinación, empleando melamina como precursor de g-C₃N₄. La melamina fue disuelta en agua destilada junto con AOL en una relación melamina:AOL 2:1. Tras evaporar el agua, la mezcla fue calcinada a 550 °C durante 1 h en un sistema semicerrado. El material obtenido fue denominado AOLCN. Debido a que la presencia de metales como el Pt en la superficie de los fotocatalizadores mejora la eficiencia fotocatalítica de los mismos por la ralentización de la recombinación del par electrón-hueco, se incorporó un 0.5 % (p/p) de Pt en AOL y AOLCN por fotodeposición. Los sólidos se dispersaron en una solución acuosa de metanol 10 % (v/v) que contenía H₂PtCl₆ como precursor. El proceso de fotodeposición se llevó a cabo en atmósfera inerte de Ar y radiación UV ($\lambda_{\max} = 365$ nm, 564 mW·cm⁻²) durante 5 h. Los sólidos se filtraron y fueron denominados Pt/AOL y Pt/AOLCN para el sistema binario y heterounión, respectivamente. Estos materiales fueron probados en reacciones de foto-reformado de trietanolamina, ya que es el agente de sacrificio que más H₂ produce en esta reacción en presencia de g-C₃N₄. Suspensiones de 1 g·L⁻¹ de los fotocatalizadores en soluciones acuosas al 10% (v/v) de trietanolamina (TEOA) fueron burbujeadas con Ar (flujo 4 mL·min⁻¹) e irradiadas en un fotorreactor Penn PhD Photoreactor M₂ (LED $\lambda = 450$ nm, 325 mW·cm⁻²) durante 6 h. La fase gaseosa de la reacción fue analizada en línea por cromatografía de gases empleando un cromatógrafo Agilent Technologies 7890A con detector de conductividad térmica para cuantificar la producción de H₂. A modo comparativo, se sintetizaron materiales

análogos a AOL, AOLCN, Pt/AOL y Pt/AOLCN empleando P25 Degussa-Evonik como TiO_2 comercial, que fueron denominados Ti, TiCN, Pt/Ti y Pt/TiCN, respectivamente.

Los resultados obtenidos por Difracción de Rayos X realizados en las heterouniones TiCN y AOLCN (**Figura 1**) muestran las señales características de $\text{g-C}_3\text{N}_4$ presentes en valores $2\theta^\circ$ de 13.0° y 27.5° correspondientes a los planos de reflexión (1 0 0) y (0 0 2) respectivamente. Esto demuestra la correcta obtención de $\text{g-C}_3\text{N}_4$ y de la heterounión a partir de melamina en la calcinación. El pico observado en ambos materiales a 27.5° presenta por tanto contribución de $\text{g-C}_3\text{N}_4$ y de la fase cristalográfica rutilo del TiO_2 . El resto de las señales obtenidas en ambos materiales corresponden a anatasa. A su vez, se puede apreciar el carácter más cristalino del sólido TiCN en comparación con AOLCN debido probablemente a la presencia de especies derivadas de la estructura orgánica de la hoja de olivo. La correcta formación de la heterounión y la capacidad de absorción en el rango visible de la hoja se pueden observar en los valores de bandgap recogidos en la **Tabla 1**.

Los resultados de producción de H_2 obtenidos también se muestran en la **Tabla 1**. El sistema más efectivo en estas condiciones es Pt/TiCN alcanzando niveles de $30567 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ en comparación a los obtenidos con Pt/AOLCN ($5595 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$). Es posible que la diferencia en actividad fotocatalítica se deba a una peor interacción entre el TiO_2 bio-inspirado y $\text{g-C}_3\text{N}_4$ con este método de síntesis en Pt/AOLCN ya que el tamaño de las láminas de AOL es mayor que el de las partículas de P25. Pt/AOL muestra una ligera mejora en actividad fotocatalítica en estas condiciones en comparación con Pt/Ti. Con el objetivo de mejorar estos resultados, se están llevando a cabo distintos métodos de síntesis y adición de Pt que permitan incorporar el $\text{g-C}_3\text{N}_4$ en la estructura de TiO_2 bio-inspirado lo que podría favorecer, asimismo, la interacción entre las estructuras. Además, se plantea probar la actividad fotocatalítica de los materiales en el foto-reformado de glicerol con simuladores solares para analizar la mejora que plantea el uso de estructuras inspiradas en los fotosistemas de las hojas en el aprovechamiento de la luz solar para la foto-producción de H_2 . El empleo de glicerol, además, supone una mejora a nivel medioambiental al ser un importante subproducto del proceso de obtención del biodiesel.

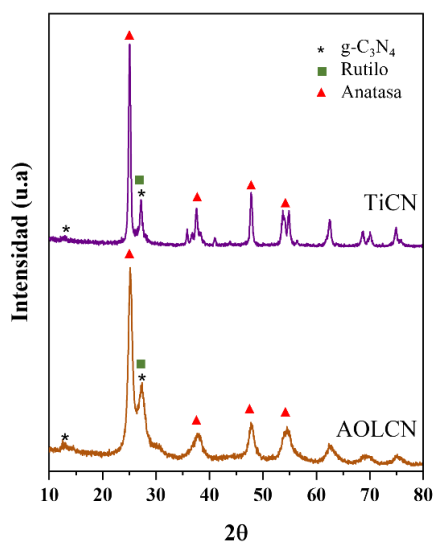


Figura 1. Difractogramas de Rayos X de los composites TiCN y AOLCN.

Tabla 1. Producción fotocatalítica de H_2 a partir de trietanolamina 10% y luz visible ($\lambda = 450 \text{ nm}$).

Catalizador	H_2 ($\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$)	Bandgap (eV)
Pt/Ti	130	3.1
Pt/TiCN	30567	2.8
Pt/AOL	144	2.8
Pt/AOLCN	5595	2.8

Agradecimientos – Ministerio de Ciencia e Innovación MCIN/AEI/10.13039/501100011033 (PID2019-104953RB-I00), Junta de Andalucía – Proyectos de Excelencia – Ref. P18-RT-4822 y Fondos FEDER.

CHARACTERISATION AND CATALYTIC PERFORMANCE TOWARDS GDI SOOT COMBUSTION OF CERIA AND CERIA-PRASEODYMIA BASED CATALYSTS: COPPER VERSUS MANGANESE AS ACTIVE PHASE

L. Mekki, A. García Cuenca, A. García García

Grupo MCMA, Departamento de Química Inorgánica e Instituto Universitario de Materiales, Universidad de Alicante, Carretera de Sant Vicent del Raspeig, s/n, 03690, Sant Vicent del Raspeig, Alicante.

Im63@alu.ua.es

By 2020, the European Union has imposed a CO₂ emission target of 95 g/km for passenger cars. Gasoline Direct Injection (GDI) engines technology has the potential of substantially improving the overall fuel economy and thus, reducing CO₂ levels. GDI technology offers significant advantages over traditional engines in fuel economy, performance, drivability, and thus CO₂ emissions. One of the main disadvantages of GDI engines is the high emission of particles (mainly those of very low size) compared to conventional gasoline engines. In this regard, much effort is being put into developing catalytic formulations that are effective towards soot oxidation under inert atmosphere (thus emulating some of the modes of operation typical of this technology). There are several catalytic formulations that are quite effective towards soot oxidation, and ceria and ceria-praseodymia based oxides are one of the most promising candidates. Besides, the incorporation of some active phases onto these supports' surfaces, using suitable precursors of copper (or other selected base metals), can provide a substantial improvement in the oxygen release capacity from the sub-surface to the surface of the catalysts due to the interesting interfacial interactions created in the mixed system. In this line, the MCMA research group has deeply investigated the interactions generated in the system copper/ceria, but those created by manganese as active phase has not been studied yet. Since both chemical elements are inexpensive and readily available, both can be interesting candidates to substitute PGMs (Platinum group metals) in the formulations of catalysts for vehicle post-treatment. Therefore, the aim of the present work is to prepare and characterise a set of catalysts with formulations based on ceria and ceria-praseodymia, with different contents in copper and/or manganese (as active phases) to analyse in depth their features and catalytic performances towards soot combustion under inert atmosphere. The oxygen release capacity of the solids will be tried to be linked with the corresponding catalytic behaviours.

The corresponding supports (CeO₂ and Ce_{0.3}Pr_{0.7}O₂) were synthesized by a very simple and sustainable method of direct calcination of the mixed precursors (corresponding nitrates) at 500°C for 1 h. After obtaining both supports, 1 and 3% of the corresponding active phases (expressed as mass percentage of the incorporated metal, well copper or manganese, with respect to the support) were incorporated from the nitrate precursors of these metals by the Incipient Wetness Impregnation (IWI) method. The characterisation techniques used are the typical ones to study the chemical, textural and structural properties of this type of inorganic solids (X-ray microfluorescence, N₂ adsorption [-196°C], XRD, XPS, H₂-TPR and He-TPD, in order to analyse the O₂ desorbed/decomposed under ramp mode). To evaluate the catalytic activity of the catalysts, programmed temperature reactions have been carried out under inert atmosphere both in *loose-contact* and in *tight-contact* mode by means of Thermogravimetry coupled to Mass Spectrometry.

From the detailed analysis of the results obtained from the H₂-TPR curves illustrated in Figure 1, a strong interaction of Cu and Mn species with the ceria support can be proved by moving towards lower temperatures the first peak of ceria reduction. Additionally, and supported by the results of characterisation techniques (not shown), very well-dispersed CuO_x and MnO_x are created since the corresponding peaks of the bulk oxides (MnO₂ and CuO, tested for comparative purposes) are considerably moved towards lower temperatures thus evidencing the synergism in reducibility. For both supports, 3% of M (Cu or Mn) seems to be a better choice than 1% of M (Cu or Mn) and, independently on the support selected, copper as active phase is suggested to create stronger interfacial interactions than manganese does.

However, a direct extrapolation of the results in reducibility to the soot combustion activities trends under inert atmosphere cannot be performed since the resulting catalysts present different tendencies in BET surface area decreases when incorporating the active phases onto the supports (as can be seen on Table 1). In this sense, a delicate balance among keeping as high as possible the BET surfaces areas along with the positive effect of copper and the selection of ceria-praseodymia against ceria seem to be the key parameters to obtain the best active catalysts (see the column that reflect the soot combustion activity expressed as μmol of C/g_{catalyst}). Considering every series separately (those catalysts prepared with ceria and those catalysts prepared from ceria-praseodymia), the incorporation of 3% of copper is the formulation that provides the best catalytic results. Finally, considering every couple of formulations for both supports, that of ceria-praseodymia always outperforms that of ceria, the higher the active phase contents, the higher the enhancement, thus emphasizing the relevance of choosing a support with a great potential to storage and release oxygen (as ceria-praseodymia is) for this selected application, even though it is characterised for presenting less BET surface area.

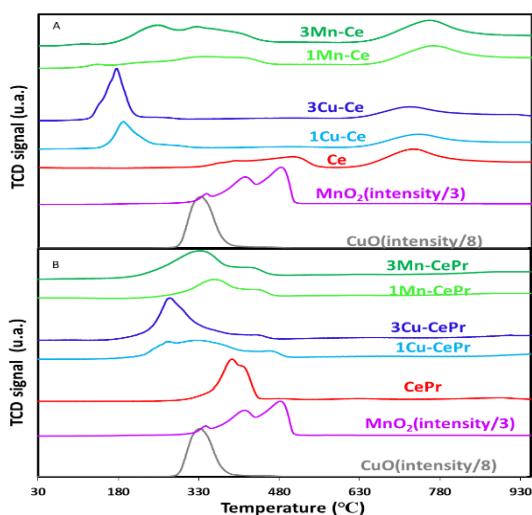


Figure 1. H₂-TPR profiles: (A) Ceria based catalysts. (B) Ceria-Praseodymia based catalysts.

Table 1. Quantifications obtained from TPR-soot combustion (*tight-contact* mode) along with BET surface area values.

Sample	SBET (m ² /g)	μmol CO/g catalyst	μmol CO ₂ /g catalyst	μmol O/g catalyst	μmol C/g catalyst	%Selectivity CO ₂ /(CO ₂ +CO)
Ce	81	1617	967	3551	2584	37
1Cu-Ce	80	1217	1038	3293	2255	46
3Cu-Ce	76	1701	1345	4391	3046	44
1Mn-Ce	72	957	1012	2981	1969	51
3Mn-Ce	71	1181	1091	3363	2272	48
CePr	38	1554	1782	5118	3336	53
1Cu-CePr	32	1368	1611	4590	2979	54
3Cu-CePr	26	2729	3387	9503	6116	55
1Mn-CePr	25	911	1582	4075	2493	63
3Mn-CePr	27	1948	2551	7050	4499	57

Acknowledgements

The authors gratefully acknowledge the financial support of Generalitat Valenciana (CIPROM/2021/070 project) and the Spanish Ministry of Science and Innovation/Research Spanish Agency (PID2019-105542RB-I00 /AEI/10.13039/501100011033 project) and the UE-FEDER funding. I.M. would also like to thank the Algerian Ministry of Higher Education and Scientific Research for the international scholarship.

STRUCTURE-ACTIVITY RELATIONSHIPS IN THE AMMOXIMATION OF CYCLOPENTANONE USING TS-1 CATALYST

A. Orozco-Saumell¹, I. Martínez-Salazar¹, J. M. Jiménez-Martín², D. Martín Alonso¹, F. Vila¹, J. Iglesias Morán², R. Mariscal¹ and M. López Granados¹

¹Sustainable Energy and Chemistry group (EQS Group), Institute of Catalysis and Petrochemistry (CSIC), C/ Marie Curie. 28049. Madrid. Spain.

²Chemical and environmental engineering group. ESCET. University Rey Juan Carlos, C/ Tulipan s/n. 28933. Móstoles. Madrid. Spain
ana.o.s@csic.es

Keywords: Ammoximation, cyclopentanone, cyclopentanone oxime, TS-1

Introduction

Nylon 6 is currently an oil-derived polymer whose production encompasses the reaction of cyclohexanone with hydroxylamine to render cyclohexanone oxime, its further Beckmann rearrangement to caprolactam and the subsequent polymerization to Nylon 6. A very sustainable route to produce Nylon has recently been industrially implemented that involves the in-situ synthesis of hydroxylamine by the catalytic oxidation of ammonia with H₂O₂ in the presence of Titanium Silicalite zeolite (TS-1) that reacts with cyclohexanone yielding the oxime.¹ Interestingly, Nylon 5 could be produced from cyclopentanone (CPONE), a biomass-derived platform, following the same sustainable reaction route developed for Nylon 6: ammoximation of CPONE, Beckmann rearrangement to the δ -valerolactam and polymerization to Nylon 5, what makes Nylon 5 a renewable polymer.

Experimental/methodology

A series of parent TS-1 catalysts with different Ti loading was prepared using a modified dried sol-gel conversion protocol. This methodology results in a low usage of TPAOH while still yielding few hundred nm large TS-1 crystallites. Larger crystallite size prevents the access of the solution to the inner part of the zeolite. Additionally, aiming at improving the activity, the TS-1 samples prepared with an initial ratio of Ti/Si = 0.12 and 0.10 were further modified by post-treatment of this parent TS-1 with TPABr and ethylamine (EA).

Results and discussion

It was found that the yield of CPOXIME (**Figure 1**, green triangle data) rises up to sample with Ti/Si = 0.04 (equivalent to a Ti wt.% = 1.22) and beyond this Ti concentration the yield is constant. Regarding the intrinsic rate of cyclopentanone oxime (CPOXIME) per Ti site (TOF number), it is observed that it depends on the Ti concentration (blue circle data) displaying a volcano type curve.

The different TS-1 samples were characterized by chemical analysis, SEM, N₂ adsorption, XRD, XPS, deuterated acetonitrile chemisorption and UV-VIS spectroscopy, aiming at establishing structure-activity relationships.

The chemical analysis showed that, as expected, not all the Ti used in the synthesis is incorporated into the framework. SEM analysis showed that the size of the crystallites is essentially in the same range for all the samples (200-600 nm), which indicates no diffusion restrictions are present in the samples with larger Ti/Si ratio. The N₂ isotherms study revealed that the samples are essentially microporous materials with no noticeable differences in the surface area. XRD demonstrates that the samples possess the typical TS-1 structure and that anatase (TiO₂) is present for the samples prepared with Ti wt.% ≥ 2 . XPS detected the presence of Ti(IV) species incorporated into the silicalite structure (tetrahedral Ti(IV) species). Octahedral Ti(IV) species were also detected, at low concentration in the

samples prepared with Ti wt% ≤ 1.22 but becoming predominant at larger Ti concentration (Ti wt. % ≥ 1.86), explaining the decrease of TOF after the maximum in the volcano curve. The DRIFT study of the chemisorption of deuterated acetonitrile showed that Ti(IV) Lewis acid sites are present in the samples, in agreement with the previous characterization results that showed that Ti cations are inserted in the framework. No large differences in the strength of the Lewis acidity were observed between samples.

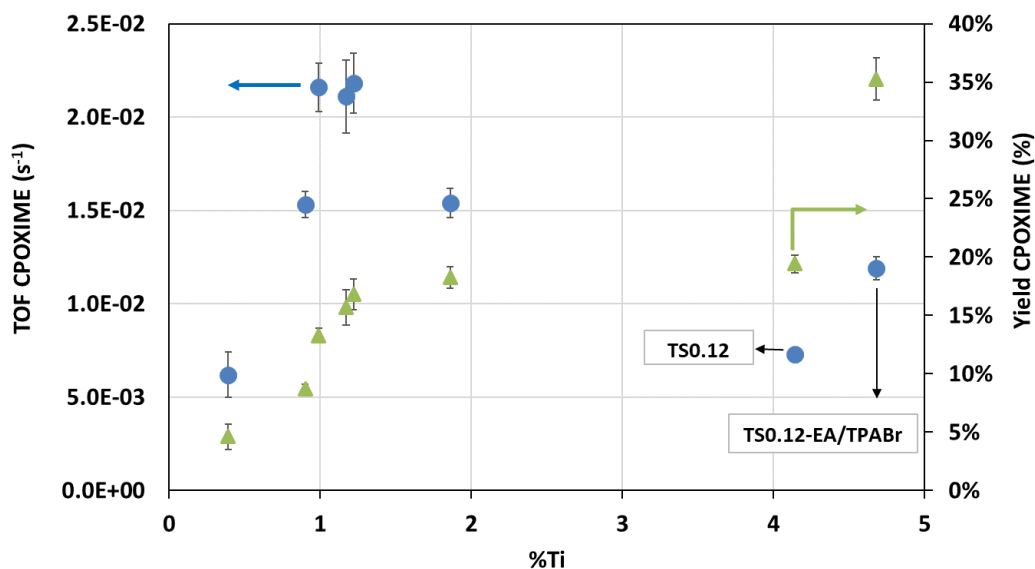


Figure 1. Study rate of reaction of as-prepared samples. Reaction conditions: 0.5 h of reaction time (except for T/Si= 0.003 that is 2 h), 70 °C, 1 wt % catalyst, 5 wt % of cyclopentanone, 85 % t-BuOH/H₂O, H₂O₂/CPO and NH₃/CPO mol ratio of 1.2.

UV-VIS characterization of the different samples agrees with XPS and XRD results: octahedral Ti sites are only visible for those samples with Ti wt.% larger than 1.22, again demonstrating the interference of octahedral sites in the course of the reaction at the right side of the volcano curve. The rise in the TOF observed for Ti wt % below 1.22 was explained by the presence of larger concentration of Si-OH defects in the channels, as deduced from the silanol region (4000-3000 cm⁻¹) of the DRIFT spectra of the different samples.

Additionally, it was observed that the post-treatment of the TS-1 prepared with Ti/Si = 0.10 and 0.12 with TPABr and/or EA results in an increase of both the reaction rate and, consequently, in the TOF numbers. This increase in the intrinsic rate was explained based on the modification of the nature of the species of Ti that the treatment brought about.

Acknowledgments

This research was funded by the Biobased Industries Joint Undertaking (JU) under the European Union's Horizon 2020 research and innovation program under grant agreement No 101023202. This project has also received funding from the Spanish Ministry of Science, Innovation, and Universities (projects RTI2018-094918-B-C41, -C42 and -C44), the Regional Government of Madrid (Project BIOTRES-CM S2018/EMT-4344).

References

¹ Zong, B.; Sun, B.; Cheng, S.; Mu, X.; Yang, K.; Zhao, J.; Zhang, X.; Wu, W. *Engineering* 2017, 3, 379–384

***IN SITU* UV-VISIBLE SPECTROSCOPIC ANALYSIS OF ACTIVE SITES ON RHENIUM SUPPORTED CATALYSTS FOR HETEROGENEOUS METHANOL CARBONYLATION**

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

Department of Inorganic Chemistry and Institute of Materials Science of Seville (CSIC—Universidad de Seville), Av. Américo Vespucio 49, 41092 Seville, Spain
lbobadilla@us.es

Carbonylation reactions of methanol to produce high value-added oxygenated compounds such as DME, methyl acetate and acetic acid are of wide interest in industry. Specifically, the synthesis of methyl acetate has applicability in the production of solvents, fragrances, surfactants, emulsifiers, biodiesel fuels, and surface-active agents. Currently, the industrial production of methyl acetate is carried out in two different ways: i) by catalytic esterification of acetic acid and methanol with sulfuric acid as a catalyst in a batch reactor ii) by separating this chemical compound of interest as a by-product of the Monsanto and BP Cativa™ homogeneous catalytic processes. The evolution of green chemistry has spurred tremendous interests on clean and safe synthetic paths and thus development of potential alternative catalytic routes that do not require the presence of homogeneous and noble metal-based catalysts, a corrosive alkyl halide (CH₃I) as a promoter agent and very high capital and energy costs (reactors, compressors, among others). In this way, the design of efficient heterogeneous catalysts for chemical transformation of methanol as C1-feedstock plays an important role in this catalytic pathway, always trying to make the process as favourable as possible from an energetic, economic, and environmental point of view.

Herein, we have tested rhenium supported catalysts in methanol carbonylation to methyl acetate analysing the active sites involved in the reaction. For that purpose, a series of Re/SiO₂ catalysts were synthesized with different rhenium loading (1, 3.5 and 5 wt.%) by wet impregnation and calcination at 723 K. The solids were subsequently characterized by XRD, ICP-OES analysis, Raman spectroscopy and TPR-H₂. Catalytic tests were performed at 280 °C and 8 bar in a 9 mm Hastelloy bed-fixed reactor using a GHSV of 3 h⁻¹ and a gas phase CO/MeOH molar ratio of 4. The effluent stream was analyzed on-line by gas chromatography (Agilent 6890N). *In situ* CO adsorption followed by UV-VIS spectroscopy were used as powerful tools for analysing the catalytic active sites based on dispersed ReO_x species supported over SiO₂ support.

The results obtained suggested that exist a direct correlation between the rhenium loading and the catalytic performance (figure 1A), which, at first glance, may be attributed to the dispersion of rhenium on the support or to different species on the surface that may or may not be active in the methanol carbonylation reaction. TPR-H₂ results prove that the most reducible catalyst is 5%Re/SiO₂ due to the possible presence of rhenium agglomerates (ReO_x clusters). *In situ* CO adsorption followed by UV-VIS spectroscopy preliminary results (figure 1B) unrevealed that the major presence of atomically dispersed tetrahedral Re⁷⁺ (ReO₄⁻) sites (200-240 nm) and rhenium oxide mixed species (ReO_x·Re⁷⁺O₅³⁻) (350-400 nm) in the 3.5%Re/SiO₂ catalyst favor the CO insertion as initial step for methanol carbonylation.

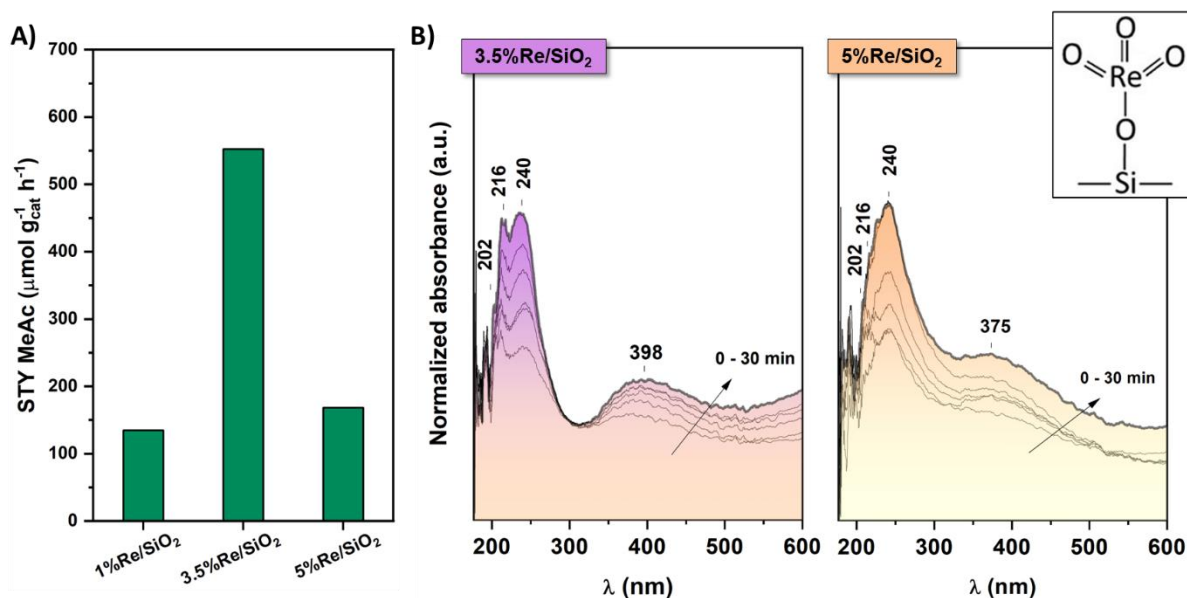


Figure 1. A) Catalytic activity results at 280 °C and 8 bar in terms of STY to methyl acetate. B) Preliminary *in situ* CO adsorption followed by UV-VIS spectroscopy results.

Acknowledgments

Authors thanks VI-PPITUS (University of Sevilla) for Ligia's current predoctoral contract and Spanish Ministerio de Ciencia e Innovación through the project SMART-FTS (PID2021-126876OB-I00)

References

[1]–[3]

- [1] J. Qi *et al.*, “Selective Methanol Carbonylation to Acetic Acid on Heterogeneous Atomically Dispersed ReO₄/SiO₂ Catalysts,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 142, no. 33, pp. 14178–14189, 2020, doi: 10.1021/jacs.0c05026.
- [2] M. Stoyanova *et al.*, “High-throughput preparation and screening of rhenium oxide-alumina catalysts in olefin metathesis,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 340, no. 2, pp. 242–249, 2008, doi: 10.1016/j.apcata.2008.02.017.
- [3] K. Leiva *et al.*, “Conversion of guaiacol over supported ReO_x catalysts: Support and metal loading effect,” *Catal. Today*, vol. 296, no. February, pp. 228–238, 2017, doi: 10.1016/j.cattod.2017.04.002.

RECUBRIMIENTOS DE OXIDOS SOBRE NANOESTRUCTURAS DE CARBON EN CATALIZADORES PARA LA COMBUSTION DE COV'S

J.R. Rensch, L.M. Pastrana-Martínez, S. Morales-Torres, F.J. Maldonado-Hódar

NanoTech – Nanomateriales y Tecnologías Químicas Sostenibles, Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias, Universidad de Granada; Avda. Fuente Nueva, s/n, 18071, Granada (España).

fjaldon@ugr.es

Los compuestos orgánicos volátiles (COV's) presentes en el aire muestran una elevada toxicidad, especialmente en el aire de interiores, y junto a los NO_x son la base de la formación del smog-fotoquímico que genera ozono troposférico, que contribuye al calentamiento global, y radicales altamente activos que producen la degradación de los materiales. La eliminación de COV's de los efluentes se realiza típicamente por adsorción o por oxidación catalítica, usando tanto catalizadores basados en óxidos metálicos (V₂O₅, etc) como metales nobles (Pt, Pd). En trabajos previos, se puso de manifiesto que la reacción de combustión de COV's es altamente sensible al tamaño de partícula de la fase activa (Pt, Pd) [1], y que la presencia de humedad del ambiente o el agua generada por la propia combustión favorece el uso de soportes hidrofóbicos. Así, el recubrimiento de estructuras de cordierita en formato panal de abeja con materiales de carbón aumentó el rendimiento de los metales nobles frente al recubrimiento clásico de alúmina [2]. En este trabajo se han diseñado una serie de catalizadores de Pt soportados sobre nanoestructuras de carbón recubiertas con Al₂O₃, TiO₂ y CeO₂ para la oxidación catalítica de tolueno, como contaminante típico en diversas industrias. El comportamiento catalítico de los materiales está directamente influenciado por la naturaleza del recubrimiento de óxido, que debe estar involucrado en los procesos de adsorción y activación del oxígeno.

Materiales y métodos

En un reactor agitado se preparó un gel orgánico estructurado en microesferas por polimerización de resorcinol y formaldehído (XC), que se recubrió con Al₂O₃, TiO₂ o CeO₂ utilizando los correspondientes alcóxidos. Las fases puras, tanto óxidos como gel orgánico, se obtuvieron separadamente por el mismo procedimiento a efectos de comparación. Tras el curado, el sólido se recupera por filtración, se seca a 110 °C y se carboniza a 850 °C en flujo de N₂. Los materiales fueron molturados y tamizados por debajo de 150 μm. Los catalizadores de Pt se preparan por impregnación al 1% en Pt usando disoluciones de [Pt(NH₃)₄] Cl₂ y se activan en atmósfera de He a 400 °C durante 2h. Los soportes y catalizadores se caracterizaron mediante adsorción de gases, microscopia SEM y TEM, XPS, DRX y TG-DTG, para determinar la porosidad, composición y distribución de fases. La reacción de combustión de tolueno se llevó a cabo en reactores de lecho fijo usando corrientes de aire con un contenido en tolueno de 1000 ppm. La conversión alcanzada se analizó por cromatografía de gases a partir del tolueno transformado y del CO₂ formado.

Resultados y discusión.

La porosidad y superficie específica en los materiales recubiertos disminuye respecto a la muestra de carbón puro ($S_{BET} = 600 \text{ m}^2/\text{g}$), especialmente al dopar con CeO₂ cuya fase pura presenta valores bajos de $S_{BET} < 10 \text{ m}^2/\text{g}$.

La microestructura de los catalizadores de Pt y la distribución de fases se analizaron por SEM y TEM. El gel orgánico puro se obtiene formando microesferas de entre 10-50 μm (Figura 1a), que a su vez están formadas por esferas más pequeñas del orden de los nanómetros, que colapsan y forman estructuras tipo copa (Figura 1b). Estas unidades estructurales nanométricas se recubren con los óxidos metálicos en los materiales mixtos y

evitan la formación de microesferas. Los recubrimientos de óxido sobre las nanoestructuras de carbón obtenidos en todos los casos son continuos y uniformes, como se observa a título de ejemplo para el material XC-CeO₂ en la Figura 1c.

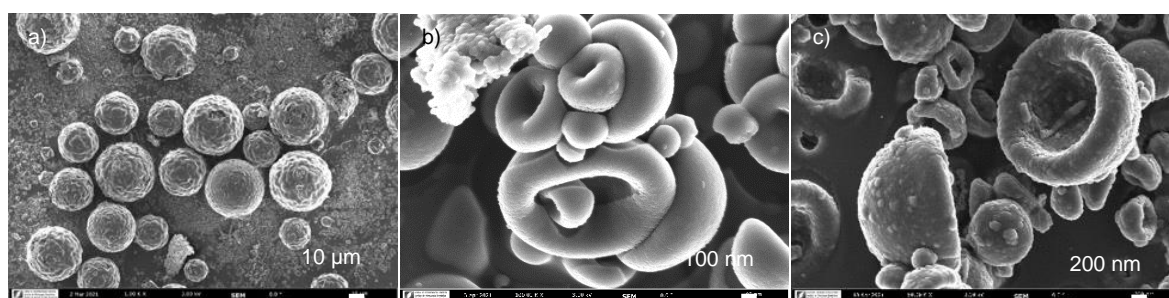


Figura 1. Imágenes de SEM para (a,b) xerogel de carbón (XC) y (c) nanopartículas de carbón recubiertas con CeO₂. (d) Imagen de STEM para el catalizador de Pt sobre XC (e) imagen de *mapping* para XC-CeO₂/Pt. (f) Conversión de tolueno en función de la temperatura para los diferentes catalizadores de Pt.

Los difractogramas de rayos-X (DRX) mostraron las fases cristalinas de los recubrimientos correspondientes a CeO₂ con estructura tipo fluorita (JCPDS 4-593), TiO₂ en su fase anatasa (JCPDS 21-1272) y Al₂O₃ en su forma hexagonal δ-Al₂O₃ (JCPDS 13-0373), pero no la presencia de nanocristales de Pt(0), lo que denota la alta dispersión de partículas muy pequeñas de la fase activa, como se observa también por HRTEM (Figura 1d y e).

La actividad de los catalizadores de Pt soportados sobre las fases puras (XTi/Pt, XAl/Pt y XCe/Pt) respecto a los soportados sobre los correspondientes composites carbón-óxido (XCTi/Pt, XCAI/Pt y XCCe/Pt) se muestra en la Figura 1f. La influencia de la presencia de carbón en el soporte depende enormemente del óxido. Así, el comportamiento del Pt mejora en el composite XCTiO₂ respecto al TiO₂, es prácticamente inapreciable en muestras de Al₂O₃ y disminuye la actividad del CeO₂, a pesar de la baja superficie que presenta este soporte puro. La actividad catalítica de las nanopartículas de Pt parece estar relacionada con las propiedades redox de los óxidos, el papel de las vacantes determinadas por XPS en la transferencia de oxígeno, las variaciones en dispersión de la fase metálica y las interacciones metal-soporte.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado por el Proyecto con ref. PID2021-126579OB-C31 del MCIN/AEI/10.13039/501100011033/ y por FEDER “Una manera de hacer Europa”. L.M.P-M. (RYC-2016-19347) y S.M.-T. (RYC-2019-026634-I) agradecen al MCIN/AEI/10.13039/501100011033 y FSE “El FSE invierte en tu futuro” sus contratos Ramón y Cajal

Referencias

1. M.N. Padilla-Serrano, F.J. Maldonado-Hódar, C. Moreno-Castilla. *Applied Catalysis B: Environmental* 61 (2005) 253–258
2. S. Morales-Torres, A.F. Perez-Cadenas, F. Kapteijn, F. Carrasco-Marin, F.J. Maldonado-Hódar, J.A. Moulijn. *Applied Catalysis B: Environmental* 89 (2009) 411–419

Pt AND Pd SUPPORTED ON CRYPTOMELANE CATALYSTS FOR AEROBIC SELECTIVE OXIDATION OF BENZYL ALCOHOL

H. Pan,^{1,2} X. Chen,¹ A. Villa,³ C. López,⁴ E. Bu,¹ I. Pérez,¹ J. J. Delgado¹

¹ *Departamento de Ciencia de los Materiales, Ingeniería Metalúrgica y Química Inorgánica, Universidad de Cádiz, Campus Río San Pedro, Puerto Real (Cádiz), E-11510, Spain*

² *Henan Key Laboratory of Industrial Microbial Resources and Fermentation Technology, College of Biological and Chemical Engineering, Nanyang Institute of Technology, Nanyang 473004, P.R. China*

³ *Dipartimento di Chimica, Università degli Studi di Milano, Milan I-20133, Italy*

⁴ *Departamento de Química Inorgánica, Universidad de Sevilla, Sevilla, Spain*
xiaowei.chen@uca.es

Selective oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde in liquid phase using heterogeneous catalysts has shown many advantages and been intensively studied in last 20 years. Meanwhile, cryptomelane-type manganese oxide was first investigated for this reaction in 2002, with over 90% conversion of benzyl alcohol to benzaldehyde at 110 °C. Following this discovery, recently Pt and Ru supported on cryptomelane have been employed for this reaction, but no reports have been published regarding the use of Pd supported on cryptomelane. In this work, noble metals Pd and Pt were deposited on cryptomelane-type manganese oxide and their catalytic activities for the selective oxidation of benzyl alcohol have been evaluated.

The preparation method of the cryptomelane supports via hydrothermal synthesis has been described in detail in our previous work.^[1] Pd or Pt supported on cryptomelane were synthesized by incipient wetness impregnation method. $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$ and $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ were used for the precursors of Pt and Pd. Following impregnation, the samples were dried in an oven at 80 °C overnight and calcined at 350 °C for 3 h in a muffle oven. Catalytic tests were performed in a thermally controlled glass reactor (30 mL) equipped with an electronically controlled magnetic stirrer. Oxygen was supplied from a large reservoir (5000 mL) and its uptake was monitored using a mass-flow controller. To prepare the reaction mixture, benzyl alcohol and the catalyst (alcohol:total metal = 1000 mol:mol) were mixed in xylene (0.3 M alcohol concentration) to a final volume of 10 mL. The reactor was pressurized to 200 kPa of oxygen and heated to 80 °C. Product identification and quantification were performed using an HP 7820A gas chromatograph with a thermal conductivity detector.

XRD patterns of cryptomelane support exhibited very good crystallinity. Pd/cryptomelane and Pt/cryptomelane displayed the same diffraction peaks as the support, but with higher intensities. Notably, no distinct metallic peaks of Pd and Pt, or their oxides, were observed on these catalysts. The BET specific surface areas of Pd/cryptomelane and Pt/cryptomelane decreased from 97 to 63 and 76 m²/g, respectively. The decrease in BET specific surface area of the Pd- or Pt-supported catalysts may be attributed to the increase in cryptomelane crystallinity during calcination at 350 °C, as demonstrated by the XRD results. The K percentages of Pt and Pd supported on cryptomelane are 14.9 and 14.5 mol.% determined using XRF, which are very similar to that of the cryptomelane support. The actual loading of Pt or Pd on the catalysts was analyzed using ICP-AES, and the results are also presented in Table 1.

SEM image of cryptomelane support is shown in Figure 1, revealing a nanorod morphology. Cryptomelane nanorods have diameters ranging from 10 to 80 nm and the maximum length of is approximately 500 nm. Figure 1 clearly shows Pd nanoparticles ranging in size from

0.5 to 5.0 nm on Pd/cryptomelane. Some Pd nanoparticles agglomerate together. The average particle size of is 3.1 nm and the metal dispersion is 31.7%. On the other hand, Pt is highly dispersed on cryptomelane in a very homogeneous manner, with the majority of metal particles being less than 1 nm in size. As a result, it is not possible to measure the Pt particle size and calculate the average particle size and dispersion of this Pt catalyst.

Table 1. Pd and Pt supported on cryptomelane catalysts for selective oxidation of benzyl alcohol.

Catalyst	S _{BET} (m ² /g)	Metal loading (wt.%)	Average particle size (nm)	Metal dispersion (%)	TOF (h ⁻¹)	Conversion (%, 8h)	Selectivity to benaldehyde (%)
cryptomelane	97	-	-	-	-	-	-
Pd/cryptomelane	63	0.49±0.01	3.1±0.2	31.7	744	54.3	>99
Pt/cryptomelane	76	0.74±0.04	N.D.	N.D.	490	36.2	>99

N.D.: not determined

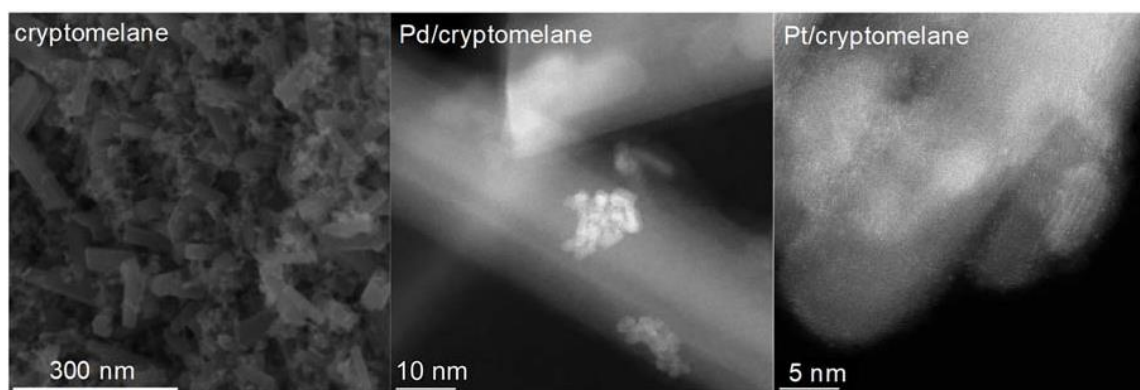


Figure 1. SEM image of cryptomelane and STEM-HAADF images of Pd/cryptomelane and Pt/cryptomelane catalysts.

The redox properties of the catalysts were studied using H₂-TPR. Over the cryptomelane support, a significant H₂O formation peak was observed at 334 °C, along with a much smaller peak at 412 °C. In contrast, the first reduction peak of Pd/cryptomelane and Pt/cryptomelane shifted to much lower temperatures of 127 °C and 231 °C, respectively. The second reduction peak remained the same temperature at 410 °C. The reducibility from Mn⁴⁺/Mn³⁺ to Mn²⁺ in the catalysts has been dramatically enhanced after depositing Pd or Pt on cryptomelane support.

The cryptomelane support did not show any activity for selective oxidation of benzyl alcohol under our studied conditions. It should be highlighted that selectivity to benaldehyde is more than 99% over both Pd and Pt catalysts. Pd/cryptomelane presented higher TOF value (744 h⁻¹) than Pt/cryptomelane (490 h⁻¹) at reaction time of 0.5 h. Both catalysts are more active than previous reported monometallic Au/Ce_{0.62}Zr_{0.38}O₂ or Pd/Ce_{0.62}Zr_{0.38}O₂ catalysts.^[2] In addition, Pd/cryptomelane shows higher benzyl alcohol conversion than and Pt/cryptomelane (Table 1) after 8 h of reaction. Higher activity of Pd/cryptomelane cannot be attributed to its particle size, but probably its higher redox property than Pt/cryptomelane. Further study is needed to correlate the particle size, morphology, composition, redox and structural properties and catalytic performances of these catalysts.

Acknowledgements – This work has been supported by Ministry of Science, Innovation and Universities of Spain with project reference number of PID2020-113809RB-C33.

References

- [1] H. Pan, X. Chen, O. Sanz, M.A. Cauqui, J.M. Rodríguez-Izquierdo, J.J. Delgado, *Chin. J. Catal.* 2019, **40**, 940-952.
- [2] C.M. Olmos, L.E. Chinchilla, A. Villa, J.J. Delgado, H. Pan, A.B. Hungría, G. Blanco, J.J. Calvino, L. Prati, X. Chen, *Appl. Catal. A Gen.*, 2016, **525**, 145–157.

REFORMADO SECO DE METANO UTILIZANDO PEROVSKITAS $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{FeO}_3$ MODIFICADAS CON Ni

M. Romay¹, D.P. Serrano^{1,2}, J.M. Escola^{1,2}, P. Pizarro^{1,2}

¹ Unidad de Procesos Termoquímicos, Instituto IMDEA Energía, Móstoles (Madrid)

² Grupo de Ingeniería Química y Ambiental, ESCET, Universidad Rey Juan Carlos, Móstoles (Madrid)
patricia.pizarro@imdea.org

El reformado seco de metano ($\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CO} + 2\text{H}_2$) ha atraído un considerable interés en los últimos años por la oportunidad de procesar conjuntamente dos gases de efecto invernadero para convertirlos en gas de síntesis, recurso valioso para la fabricación de otros productos comerciales (hidrocarburos, dimetil éter, etc.). Entre los obstáculos para alcanzar su madurez comercial, se encuentra la rápida desactivación del catalizador por sinterización y/o depósitos de carbono. Una propuesta para solventar estas limitaciones es la utilización de ciclos químicos de reacción mediados por un óxido con la doble función de catalizador y portador de oxígeno. Estos procesos se basan en alternar etapas de reducción-oxidación de dicho óxido, de modo que en la reducción libera oxígeno que facilita la eliminación del carbono depositado, mientras que en la reoxidación (que puede realizarse con CO_2) es regenerado para su reutilización en el siguiente ciclo [1].

Las perovskitas son estructuras con fórmula general ABO_3 donde generalmente el catión A es un metal alcalinotérreo o un lantánido, mientras que el catión B corresponde a metales de transición. Su elevada capacidad de regeneración, estabilidad térmica y química, y la relativa facilidad para modificar su composición, las ha situado en el centro de atención como catalizador en el desarrollo de este tipo de procesos [2]. En este trabajo se ha investigado la sustitución parcial en pequeña extensión del catión Fe^{2+} por Ni^{2+} en la perovskita $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{FeO}_3$, seleccionada por su buen comportamiento en ciclos termoquímicos para la producción de gas de síntesis a partir de CH_4 [2]. El objetivo es aprovechar el potencial del Ni para aumentar la actividad de la perovskita de partida y evaluar su resistencia a la desactivación. A tal fin, se prepararon las siguientes composiciones: $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Fe}_{0.98}\text{Ni}_{0.02}\text{O}_3$, $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Fe}_{0.95}\text{Ni}_{0.05}\text{O}_3$ y $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_3$. Los ensayos de reformado seco de metano, y posterior reoxidación de la perovskita con CO_2 , se realizaron en un reactor vertical de lecho fijo acoplado a un espectrómetro de masas.

Inicialmente se determinó la estructura de las perovskitas calcinadas antes de reacción por DRX. Los difractogramas son prácticamente idénticos, independientemente de la cantidad de Ni añadida, detectándose únicamente las reflexiones características de la estructura esperada. Para la perovskita con mayor contenido en Ni, se observa un ligero desplazamiento de los picos hacia valores superiores de 2θ . Esto indicaría una cierta contracción en la estructura de la perovskita provocada por la sustitución parcial del Fe^{2+} (0,76 Å), de mayor tamaño, por el Ni^{2+} (0,72 Å), confirmando la incorporación de Ni a la perovskita.

La actividad de los materiales preparados se evaluó primero en la etapa de reducción, en condiciones isoterma a 900°C durante 3 h y alimentando una mezcla de CH_4 y CO_2 (60/40 vol/vol) en Ar. Los resultados se muestran en la Figura 1. La incorporación de Ni en la composición global de la perovskita mejoró los resultados de conversión de CH_4 y CO_2 en las reacciones de reformado seco de metano, demostrando que tiene un efecto beneficioso. Al mismo tiempo, no se observó apenas desactivación durante el transcurso de la reacción.

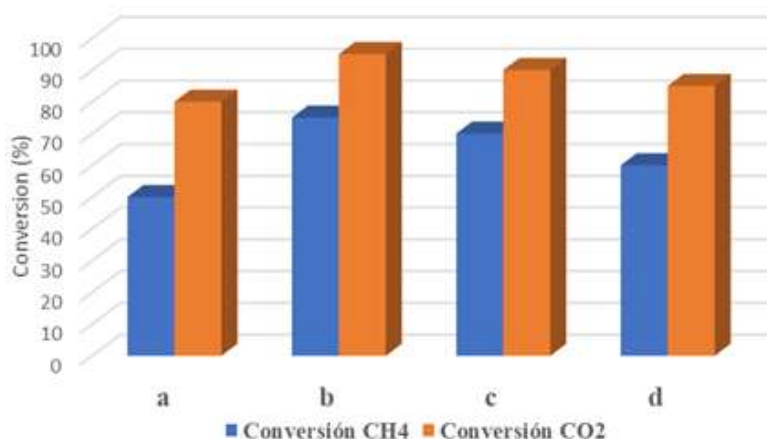


Figura 1. Conversiones de CH₄ y CO₂ de las perovskitas: La_{0,9}Sr_{0,1}FeO₃(a), La_{0,9}Sr_{0,1}Fe_{0,9}Ni_{0,1}O₃(b), La_{0,9}Sr_{0,1}Fe_{0,95}Ni_{0,05}O₃(c) y La_{0,9}Sr_{0,1}Fe_{0,98}Ni_{0,02}O₃ (d) en reacciones isotermas a 900°C durante 3 horas.

Mediante análisis DRX de las perovskitas dopadas con Ni tras reacción, se observaron reflexiones de baja intensidad correspondientes a la aparición de óxido de lantano y níquel metálico para las dos perovskitas con mayor contenido en dicho metal. Asimismo, las imágenes SEM (Figura 2) muestran la exsolución de partículas con un tamaño en torno a los 40-50 nm. El mapeo EDS confirmó que estas partículas contienen cantidades importantes de níquel. De esta manera, la mayor actividad de las perovskitas con Ni puede relacionarse con la aparición de estas partículas. Por otro lado, tras reoxidación con CO₂ a 900 °C durante 30 min, la mayor parte de las fases segregadas se reincorporaron en la composición de las perovskitas, recuperando el patrón de DRX inicial.

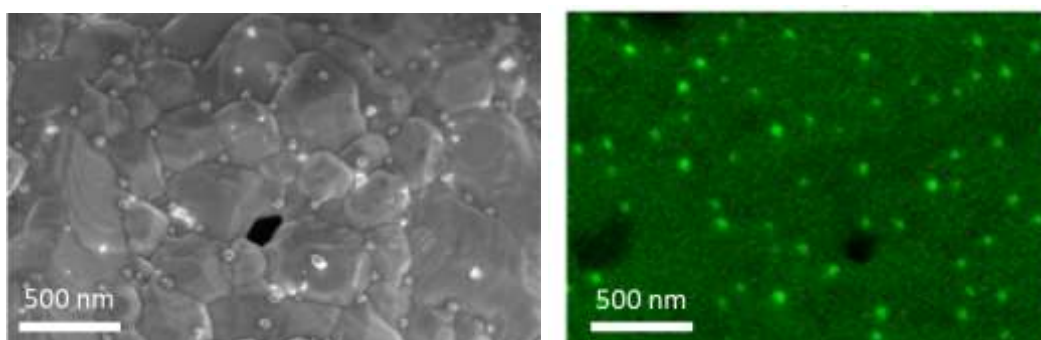


Figura 2. Análisis SEM de la perovskita La_{0,9}Sr_{0,1}Fe_{0,95}Ni_{0,05}O₃ tras reacción y distribución del Ni por EDS.

Por último, la perovskita La_{0,9}Sr_{0,1}Fe_{0,95}Ni_{0,05}O₃ mostró una actividad prácticamente constante en ensayos de larga duración (5 y 10 h), sin signos apreciables de desactivación, siendo por tanto un catalizador muy prometedor para el reformado seco de metano.

Agradecimientos

Los autores agradecen la Unión Europea por financiar el Proyecto HYWARE (PID2021-124705OB-I00) financiado por MCIN/ AEI /10.13039/501100011033/ y por FEDER Una manera de hacer Europa, y la Comunidad de Madrid y el fondo Fund-FEDER por financiar el proyecto HUB+MADRID+CIRCULAR.

Referencias

1. S. Bhattar, Md. A. Abedin, S. Kanitkar, J. J. Spivey. A review on dry reforming of methane over perovskite derived catalysts. *Catal. Today* **365**, 2-23 (2021).
2. D. Sastre, D.P. Serrano, P. Pizarro, J.M. Coronado, Chemical insights on the activity of La_{1-x}Sr_xFeO₃ perovskites for chemical looping reforming of methane coupled with CO₂-splitting. *Journal of CO₂ Utilization*. **43152**, 16-26 (2019).

OPTIMIZACIÓN DE CATALIZADORES DE Co_3O_4 PARA LA OXIDACIÓN DE 1,2-DICLOROETANO: TRATAMIENTO ÁCIDO Y ADICIÓN DE RUTENIO

A. Gil-Barbarin, J.I. Gutiérrez-Ortiz, R. López-Fonseca, B. de Rivas

*Grupo Tecnologías Químicas para la Sostenibilidad Ambiental, Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ciencia y Tecnología, Universidad del País Vasco/EHU, P.O. Box 644, E-48080 Bilbao, España
amaya.gil@ehu.eus*

Introducción

La oxidación catalítica de COV clorados se presenta como la estrategia más adecuada para el control de las emisiones de este tipo de contaminantes. La óptima elección de un catalizador resulta imprescindible para lograr el éxito deseado. Los catalizadores basados en cobalto han demostrado ser efectivos en un gran campo de reacciones catalíticas. Sin embargo, estos óxidos presentan algunos inconvenientes tales como una lenta oxidación-reducción y una considerable actividad de cloración. Con el objetivo de optimizar su comportamiento, se baraja la adición de un promotor. En este sentido, los metales nobles son una buena alternativa y entre ellos el rutenio ha sido seleccionado por su amplio uso en la oxidación de HCl a Cl_2 , lo que lo hace especialmente estable en las reacciones de oxidación de compuestos organoclorados. Por otro lado, la estabilidad de un catalizador soportado está fuertemente influenciada por la dispersión del metal en la superficie del soporte y la interacción metal-soporte. Varios autores coinciden en que la generación de defectos en la superficie del soporte fortalece las interacciones entre el metal y el soporte, lo que conlleva un mejor rendimiento catalítico. Entre las diferentes técnicas que se pueden emplear con este fin el tratamiento ácido es un método ampliamente empleado con el que se consigue modificar la composición superficial y crear defectos estructurales en óxidos metálicos.

Así, en este trabajo se ha preparado un catalizador de Co_3O_4 sobre el que se ha impregnado un 1% de Ru. Análogamente, para favorecer la dispersión del metal y mejorar la interacción promotor-soporte, el óxido de cobalto ha sido tratado con una disolución de HF al 5% y posteriormente se han incorporado cantidades variables de Ru (0,5, 0,75 y 1%). Los catalizadores han sido exhaustivamente caracterizados y evaluados en la oxidación catalítica de 1,2-dicloroetano (DCE).

Síntesis

El Co_3O_4 se ha sintetizado mediante precipitación. Para ello, se han mezclado dos disoluciones etanólicas de acetato de cobalto 0,03 M y urea 0,17 M bajo agitación a 65 °C durante 4 h. Transcurrido este tiempo, el precursor se ha filtrado, lavado y calcinado (5% O_2/He) en una primera etapa a 350 °C y posteriormente a 500 °C. El tratamiento ácido del soporte se ha llevado a cabo según el siguiente procedimiento: se añaden 2 mL de una disolución de HF (5%) al Co_3O_4 y se introduce en un baño de ultrasonidos durante 30 minutos. El sólido se filtra, lava y calienta en aire a 500 °C. Finalmente, se incorpora el Ru por impregnación. Para ello, se disuelve la cantidad correspondiente de RuCl_3 en agua y se le añade gota a gota H_2O_2 al 15%. A continuación, se calienta la disolución a 95 °C durante 2 h bajo agitación, una vez transcurrido este periodo se deja enfriar y se añade el Co_3O_4 manteniéndose a 50 °C durante 24 h. Finalmente se seca en el rotavapor y se calienta a 500 °C. Como referencia se ha preparado una muestra de 1% Ru sobre Co_3O_4 sin modificar con HF.

Resultados

En la Tabla 1 se muestran los resultados de las principales propiedades fisicoquímicas de las muestras preparadas. Se constata que las propiedades texturales y estructurales se preservan tras el tratamiento ácido del soporte. De este modo, las muestras Co_3O_4 y $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-5F}$ presentan el mismo tipo de isoterma (IV) característica de sólidos mesoporosos, así como

los mismos picos de difracción correspondientes a la espinela cúbica de óxido de cobalto. Sin embargo, sí se aprecia una significativa pérdida de área y un aumento de la cristalinidad en la muestra tratada. Tras el análisis por espectroscopía Raman también se observan las mismas cinco bandas ($A_{1g}+E_g+3F_{2g}$) en el rango $100-800\text{ cm}^{-1}$. No obstante, a consecuencia del tratamiento ácido se aprecia un aumento en la anchura de las señales lo que sugiere la presencia de defectos estructurales. De forma análoga, en los resultados de XPS modificados con HF se percibe un aumento de las relaciones molares $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ y $\text{O}_{\text{ads}}/\text{O}_{\text{latt}}$ lo que confirmaría la generación de defectos en la superficie del óxido tras el tratamiento ácido.

Tabla 1. Propiedades de los catalizadores sintetizados y actividad catalítica en la oxidación de DCE

Catalizador	S_{BET} (m^2/g)	$D_{\text{Co}_3\text{O}_4}$ (nm)	Especies de O_2 activas, mmol g^{-1}	XPS			DCE \rightarrow CO_2	
				$\text{Co}^{2+}/$ Co^{3+}	$\text{O}_{\text{ads}}/$ O_{latt}	Ru^{4+}	T_{50} (%)	T_{90} (%)
Co_3O_4	19	22	0,041	0,64	0,63	-	325	375
$\text{Co}_3\text{O}_4\text{-5F}$	9	35	-	0,67	0,66	-	-	-
$1\text{Ru}/\text{Co}_3\text{O}_4$	16	25	0,063	0,81	0,81	2,0	275(5)	310(30)
$0.5\text{Ru}/\text{Co-5F}$	10	37	0,052	0,75	0,71	1,4	280(5)	330(15)
$0.75\text{Ru}/\text{Co-5F}$	10	36	0,049	0,70	0,67	2,3	290(10)	330(25)
$1\text{Ru}/\text{Co-5F}$	10	36	0,060	0,79	0,78	2,5	275(10)	315(20)

*Los resultados en paréntesis se corresponden al aumento de temperatura en el 2º ciclo de reacción.

Tras la incorporación de rutenio no se aprecian cambios significativos en cuanto al área superficial y tamaño de cristal del Co_3O_4 . Sin embargo, se advierte una apreciable promoción con respecto a la movilidad y a las cantidades de especies de oxígeno móviles. Cabe destacar que la reducción total de la muestra sin dopar no se alcanza hasta temperaturas superiores a $360\text{ }^\circ\text{C}$ mientras que tras la incorporación de Ru se consigue en torno a $300\text{ }^\circ\text{C}$. Además, la cantidad de especies de oxígeno móviles ($\text{O}_2\text{-TPD}$) aumenta considerablemente tras la incorporación del metal noble. Asimismo, se constata un aumento de la cantidad superficial de Co^{2+} y O_{ads} asociado posiblemente a la interacción de las especies de Ru con la superficie del Co_3O_4 , lo que conduciría a la reducción del Co^{3+} incrementando la cantidad de Co^{2+} y especies de oxígeno adsorbidas. Por otro lado, la cantidad de rutenio disponible en superficie en la muestra $1\text{Ru}/\text{Co-5F}$ es superior a la de la muestra $1\text{Ru}/\text{Co}_3\text{O}_4$ lo que sugiere que el tratamiento ácido favorece la dispersión del Ru sobre la superficie del catalizador.

Finalmente, se ha evaluado la actividad de las muestras en la oxidación de DCE. La adición de Ru implica un aumento apreciable de la eficacia de los catalizadores, con un adelanto marcado en los valores de T_{50} y T_{90} (Tabla 1). Esta mejor actividad estaría estrechamente relacionada con un mayor número de defectos (mayor presencia de Co^{2+} y O_{ads}) y una promoción movilidad del oxígeno. Si se tienen en cuenta los resultados en un segundo ciclo de reacción se puede observar que la muestra de referencia $1\text{Ru}/\text{Co}_3\text{O}_4$ es la que sufre una desactivación más severa, necesitando $30\text{ }^\circ\text{C}$ más para la oxidación completa del contaminante. Esta pérdida de actividad podría deberse a la volatilización de parte del Ru de la superficie de catalizador tal y como revelan los resultados de EDX antes ($0,98\%$ Ru) y tras la reacción ($0,86\%$ Ru). Por el contrario, la muestra $1\text{Ru}/\text{Co-5F}$ no experimenta una pérdida de actividad tan severa y la cantidad de Ru en la muestra fresca y tras reacción se mantiene. Se concluye por tanto que el tratamiento ácido resulta ser una estrategia eficaz para anclar las partículas metálicas y mejorar la estabilidad de catalizadores soportados.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado por el Ministerio de Ciencia e Innovación (PID2019-107105RB-I00 AEI/FEDER, UE y PDC2022-133897-I00), el Gobierno Vasco (IT1509-22), y la Universidad del País Vasco/EHU (PIF18/185). Los autores quieren agradecer el apoyo técnico y personal proporcionado por los servicios SGIker (UPV/EHU). Además, los autores agradecen el uso de instrumentación y el asesoramiento técnico proporcionado por la Instalación Nacional ELECM I ICTS, "Laboratorio de Microscopía Avanzada" de la Universidad de Zaragoza.

CATALYTIC OXIDATION OF METHANE IN FLUIDIZED BED REACTOR AND TWO-ZONE FLUIDIZED BED REACTOR

K. Zhu^{1,2}, J. Lasobras¹, J. Soler¹, J. Herguido¹, **M. Menéndez**¹, X. Shen²

¹Catalysis, Molecular Separations and Reactor Engineering Group (CREG), Aragon Institute of Engineering Research (I3A), University of Zaragoza, Zaragoza, Spain

²State Key Laboratory of Materials-Oriented Chemical Engineering, College of Materials Science and Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing, China
 miguel.menendez@unizar.es

Introduction

The direct selective conversion of methane to other more valuable and easily transportable substances is one of the ideal ways to utilize efficiently natural gas resources. How to convert methane to formaldehyde with high selectivity has become a major challenge in the research of methane catalytic conversion. We prepared $\text{FePO}_4/\text{SiO}_2$ catalyst with silica as carrier, and selected the optimal parameters by investigating the influencing factors such as different reaction temperatures, different oxygen partial pressures and different flow rates in the reaction experiments, and used it in fluidized bed reactor (FBR) and two-zone fluidized bed reactor (TZFBR). In a TZFBR one of the reactants is introduced at the bottom of the reactor and other in an intermediate point of the catalytic bed (Figure 1). This creates two zones with different reaction environment, which can affect the reactor selectivity or stability [1,2]. In this case, oxygen is fed at the bottom of the reactor and methane in an intermediate point, and thus the oxidation degree of the catalyst is modified, which may change the reaction selectivity.

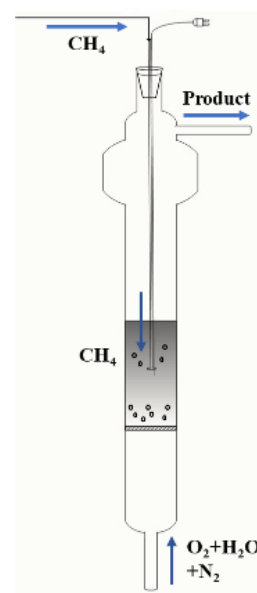


Figure 1. Scheme of the TZFBR

Results and discussion

Table 1 and Figure 1 show the results obtained in FBR and TZFBR. The improvement obtained with the TZFBR results in higher formaldehyde selectivity (2.18 times) and higher formaldehyde yield (1.46 times)

Reactor	Conversion		Selectivity			Yield
	O ₂	CH ₄	CO ₂	CO	Form	Form
FBR	33.79%	32.26%	36.09%	63.80%	0.11%	0.0368%
TZFBR	24.24%	22.48%	38.69%	61.07%	0.24%	0.0538%

Table 1. Comparison of results in FBR and TZFBR. Catalyst weight: 7.5 g, size 160-315 μm . $\text{CH}_4/\text{O}_2 = 1$, $T = 650^\circ\text{C}$, Feed flow rate: $178 \text{ cm}^3(\text{STP})/\text{min}$.

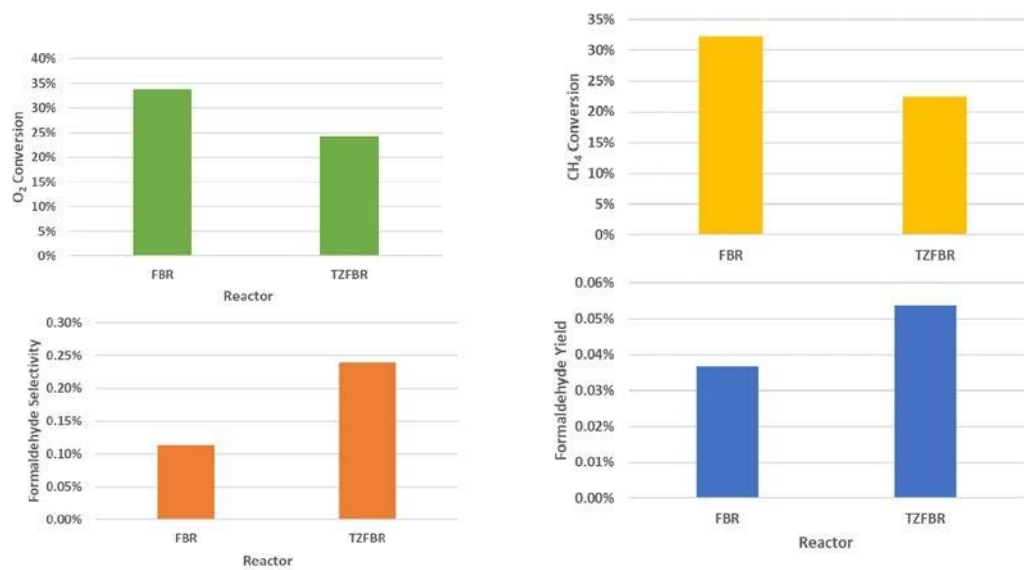


Figure 2. Comparison of results in FBR and TZFBR

References

- [1] Herguido, J. and Menéndez, M. *Curr. Opin. Chem. Eng.* 2017, 17. 15-21.
- [2] Herguido, J., Menéndez M., Santamaría, J. *Catal. Today*, 2005, 100(1-2): 181-189.

Acknowledgement

Grant PID2019-106196RB-I00 funded by MCIN/AEI/10.13039/501100011033

TiO₂-BASED MACROCOMPOSITES FOR THE DEGRADATION OF ISONIAZID AS A MODEL POLLUTANT

M. Abouri, Z. Marín, M. Canle

*Universidade da Coruña, Facultade de Ciencias & CICA. E-15071 A Coruña, Spain.
mariyem.abouri@udc.es, moises.canle@udc.es*

An innovative type of macroscopic composite with photocatalytic activity has been developed for disinfection and degradation of persistent organic pollutants in water. A natural clay, titanium dioxide and salt metals were homogeneously combined and calcinated to generate the composite, that was then extrude in the form of tiny pellets. This material is environmentally friendly, chemically and mechanically stable, reusable, and economical. In this work the efficiency of the developed photocatalysts is evaluated in relation with the effect of the load of metal oxide, the change of supporting medium, and under different experimental conditions. Photocatalyzed degradation of Isoniazid (ISN) in aqueous solution under sunlight and UV-Vis (365nm) irradiation over surface pellets proved its photocatalytic efficiency. The degradation of ISN was tested with different composites with several metals proportion. The influence of different parameters such as type of irradiation, initial ISN concentration, photocatalysts dosage and initial pH were investigated with the different composites. All the experiments data were fitted to first-order kinetic model. The most efficient ISN degradation was found with 20g.L⁻¹ of photocatalyst M (1%)/10% Clay/TiO₂-P25 under different types of irradiation. HPLC-UV was used to quantify the concentration of ISN and HPLC-MS for identify intermediate and final photoproducts.

USO COMBINADO DE CATALIZADOR 1%Pd-0.4%Cu/Al₂O₃ CON RESINAS DE INTERCAMBIO CATIONICO EN LA REDUCCIÓN SELECTIVA DE NO₃⁻

M. González-Martín, D. Chaos-Hernández, F. Cazaña, N. Latorre, E. Romeo y A. Monzón

Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente. Instituto de Nanociencia y Materiales de Aragón, CSIC-Universidad de Zaragoza, Zaragoza (España)
m.gonzalezmartin@unizar.es

La contaminación por nitratos de las aguas subterráneas y superficiales es un problema a nivel global que puede causar problemas para la salud humana y el medio ambiente. En 2022 197 poblaciones españolas han visto superado el límite legal de nitratos en aguas potables según la Real Decreto 3/2023 (50 ppm), viéndose afectada aproximadamente un 2% de la población de España. Dentro de las diferentes tecnologías para el tratamiento de nitratos en aguas para el consumo humano, la reducción selectiva catalítica resulta una tecnología prometedora. Esta técnica permite la reducción de los nitratos sobre catalizadores bimetalicos o monometalicos a nitrógeno gas a temperatura ambiente. Sin embargo, también existe la posibilidad de una sobre-reducción de los nitratos a amonio, siendo este más perjudicial y con límites legales menores (0.5 ppm). Para superar esta desventaja, en este estudio se ha combinado el uso simultaneo de un catalizador bimetalico Pd-Cu soportado en una γ -Al₂O₃ con resinas de intercambio catiónico. De esta forma dichas resinas podrán retener el amonio formado y favorecer pH más ácidos que favorecen la formación de N₂. Finalmente, los resultados han sido analizados mediante un modelo cinético que considera las principales especies involucradas (NO₃⁻, NO₂⁻, NH₄⁺ y N₂), así como la influencia de las resinas.

El catalizador 1%Pd-0.4%Cu/Al₂O₃ fue preparado por impregnación a humedad incipiente sucesiva. En una primera etapa se impregno el soporte con Cu(NO₃)₂ y se calcinó en una mufla al aire a 350°C durante 12h. En una segunda impregnación se usa Pd(NO₃)₂ y se calcina en una mufla al aire a 500°C durante 12h. Previamente a los ensayos de reacción se estudió la cinética de adsorción de NH₄⁺ sobre resina catiónica (Amberlite H⁺). Para ello se empleó un matraz con 625 mL de disolución y una concentración de 10 ppm de NH₄⁺, a partir de NH₄Cl. Se varió el contenido de resina entre 0.05 y 6g. Los ensayos de reducción de nitratos se llevaron a cabo en un matraz con 625 mL de una disolución con 100 ppm de nitratos, 1g/L de catalizador y una cantidad de resina que se varió de 0 a 2, 4, 5 y 6 g de resina. Antes de la reacción, el catalizador se reduce *exsitu* a 250°C en H₂. Durante la reacción se utiliza H₂ como agente reductor y CO₂ como agente regulador del pH. Las muestras se toman mediante alícuotas a tiempos determinados y se analiza la concentración de NO₃⁻, NO₂⁻ y NH₄⁺, mediante espectrofotometría UV-Vis. Los datos de adsorción de NH₄⁺ se ajustaron a las isothermas de adsorción de Freundlich, Langmuir y Tempkin. Dada la baja concentración de amonio utilizada (similar a la observada en reacción) las tres isothermas ajustan en la zona lineal, asumiendo una isoterma lineal de la forma: $[NH_4^+]_{ads} = K_{NH_4^+} \cdot C_R \cdot [NH_4^+]^*$, En esta ecuación $[NH_4^+]_{ads}$ es la concentración de amonio adsorbida en la resina, $[NH_4^+]^*$ es la concentración de amonio en el líquido en equilibrio con la concentración adsorbida, $K_{NH_4^+}$ es la constante de equilibrio de adsorción y C_R es la concentración de resina. Por otra parte, durante los ensayos de reacción en presencia de resina la velocidad neta de formación de amonio en la fase líquida

viene dada por la expresión: $(r_{NH_4^+})_t = k_4 \cdot [NO] - (K_L a) \cdot ([NH_4^+] - [NH_4^+]^*)$. El término $(K_L a)$ es el coeficiente global de transferencia de amonio durante la adsorción. Por otra parte, la formación de N_2 se asume que sigue una cinética de segundo orden: $(r_{N_2})_t = k_3 \cdot [NO]^2$. El modelo cinético desarrollado [1] permite calcular los parámetros cinéticos de eliminación de NO_3^- (k_1) y NO_2^- (k_2) y de formación de N_2 (k_3) y NH_4^+ (k_4), obteniéndose un excelente ajuste para todas las especies.

Los resultados de reacción indican que, en todos los casos, la conversión de nitratos y nitritos (no mostrados) es completa al cabo de 80 minutos, y la conversión aumenta en presencia de la resina. En cuanto a la selectividad, en la Figura 1 se muestra la evolución del rendimiento a NH_4^+ con el tiempo. En presencia de resina se observa que la concentración de amonio en el agua disminuye fuertemente como consecuencia de la adsorción. Por otra parte, para cada carga de resina, la concentración de amonio en fase líquida aumenta, alcanzan un máximo disminuyendo posteriormente hasta alcanzar el límite de detección.

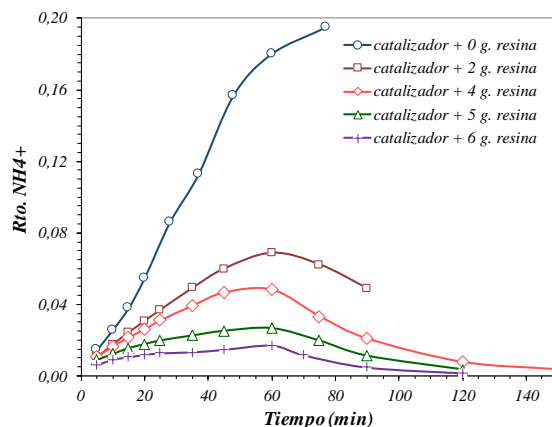


Figura 1. Evolución del Rto. NH_4^+ con el tiempo. Efecto de la concentración de Amberlite H^+ .

Además de la adsorción de amonio, la presencia de resina modifica también la selectividad intrínseca del catalizador (formación de N_2 (k_3) vs. formación de NH_4^+ (k_4)). En la Tabla 1 se muestran los valores de las constantes cinéticas para las distintas concentraciones de resina utilizadas, observándose que el

Tabla 1 Influencia de la M_R en la selectividad de reacción

Masa de resina (M_R)	0g	2g	4g	5g	6g
$(k_3[NO]/k_4)$	3.07	4.30	5.44	8.02	14.43

valor del cociente $k_3 \cdot [NO]/k_4$ aumenta con la concentración de Amberlite H^+ . Este efecto es consecuencia de la una mayor neutralización/eliminación del NH_4^+ formado, que causa una disminución del pH de la reacción. De esta forma se reduce la adsorción de OH^- en la superficie del Pd, favoreciendo un aumento de la relación N/H y por tanto la formación de N_2 [2]. Este proceso ocurre vía la siguiente reacción[2]: $NO_2^- + N_{ads} + H_3O^+ + H_{ads} \rightarrow N_2O + 2H_2O$. La formación de la especie N_2O únicamente produce N_2 por reducción sucesiva con H_{ads} .

En resumen, Por tanto, la eliminación de amonio del medio de reacción mediante el uso combinado de resinas de intercambio catiónico, aumenta la conversión de nitratos y nitritos y mejora la selectividad del proceso, desplazando la reacción hacia la formación de N_2

Agradecimientos.

Los autores agradecen el apoyo económico al MICINN-FEDER, Proyecto: Project PID2020-113809RB-C31

Referencias

[1] M. González-Martín, P. Tarifa, F. Cazaña, E. Romeo, N. Latorre y A. Monzón (2022). Reducción selectiva de nitratos en corrientes acuosas con catalizadores de Pd-Cu soportados en grafito. XV Reunión del Grupo Español del Carbón, 24-27 abril de 2022. Granada, España.

[2] Ebbesen, S. D., Mojet, B. L., & Lefferts, L. (2011). Effect of pH on the nitrite hydrogenation mechanism over Pd/Al₂O₃ and Pt/Al₂O₃: Details obtained with ATR-IR spectroscopy. *J. Phys. Chem. C*, 115(4), 1186-1194.

LINDANE REMOVAL BY CATALYTIC HYDRODEHALOGENATION

A. Ruiz-Gutiérrez¹, J. Lasobras¹, M. Menéndez¹

¹ *Catalysis, Molecular Separations and Reactor Engineering Group (CREG). Aragon Institute of Engineering Research (I3A), Universidad Zaragoza, 50018 Zaragoza, Spain*
miguel.menendez@unizar.es.

Introduction

The gamma isomer of hexachlorocyclohexane (lindane) is an organochlorine compound with pesticide properties. Lindane was forbidden in 2008 by the European Union (EU) and it was considered a persistent organic pollutant (POP) in the Stockholm Convention (2009). This pesticide has caused contamination of soil, water and air. This paper aims to study the chemical reaction of hydrodehalogenation as a possible solution to the lindane problem. For this purpose, various catalysts were tested, which are assumed to be potentially valid for the hydrodehalogenation reaction.

Experimental

Several commercial catalysts have been used: BASF Sg-9701 (Sg-9701), HT 500 E (500E), both based on Ni, a commercial Pd-Sn/Al₂O₃ supported catalyst, named P and Sigma-Aldrich Pd-5%/C (Pd/AC). In addition, several home-made catalysts were used: Ni/Co/Mg/Al₂O₄ (Ni-Co), Mo/bentonite/HZSM-5 (Mo), Pt-Sn/MgAl₂O₄ (Pt-Sn). All those catalysts were chosen based on their conversion in other hydrogenation reactions.

Structural properties of the employed catalysts are given in Table 1.

Table 1. Structural properties of the used catalysts.

Sample	Surface Area (m ² ·g ⁻¹)	Pore Volume (cm ³ ·g ⁻¹)	Pore Diameter (nm)
500E	145.6	0.39	4.6
Sg-9701	95.0	0.18	1.9
P	160.6	1.00	1.8
Pt-Sn	149.7	0.50	5.1
Ni-Co	60.0	0.26	4.3
Pd/AC	1,731.6	0.97	1.9
Mo	184.9	0.14	2.0

Reaction was carried in a three-necked flask, with a continuous flow of H₂. The temperature was varied between 20 and 60°C, the gas flow rate from 50 to 100 mL/min and the reaction time between 0.5 and 3 h. 1 g of catalyst was added to 300 mL of solution with a concentration of lindane of 600 ppb. The reaction products were analyzed by GC-MS (QP2010 Ultra) after extraction of the lindane from the aqueous sample with hexane.

Results

A comparison of the experimental results obtained with each catalyst for a given set of operating conditions is shown in Figure 1. The most active catalysts, at 20°C were those commercial based on Pd (P and Pd/AC). At higher temperature, several Ni catalysts provided a significant level of conversion under the experimental conditions employed in this study, but the highest conversions were always achieved with Pd-based catalysts. This advantage of the catalysts based on noble metals may be expected, however it is well known that they are also more expensive. In order to allow a proper comparison, a kinetic study, normalizing the kinetic constant by the cost of the metal, was made below.

The reaction kinetics is first order, and thus a plot of $\ln(1-X)$ vs the weight of catalyst gives a straight line whose slope is proportional to the kinetic constant. The comparison between a Pd based catalyst and a Ni based catalyst is shown in figure 2.

In this case the slope was 8 times higher for the catalyst with Pd (P) than for a catalyst with Ni (Sg-9701). However, since the cost of metal for the Pd catalyst is much higher, the effective reaction constant per unit of cost is better by a factor of 2.2 in the catalyst based on Ni than in the Pd-based catalyst.

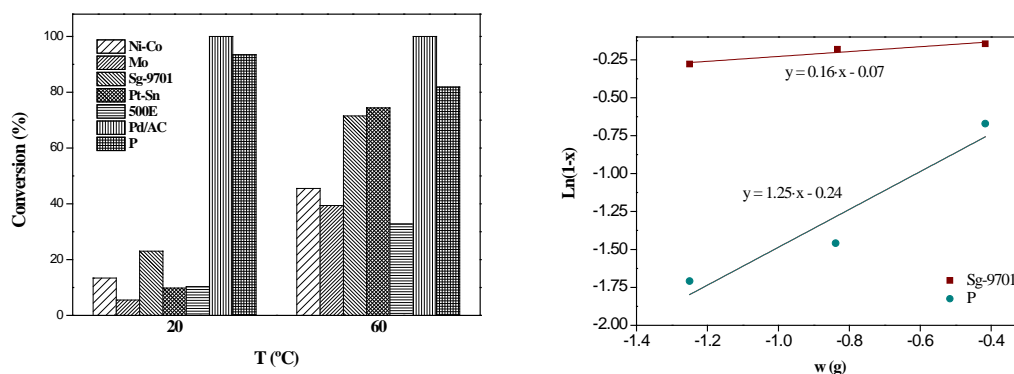


Figure 1. Left. Comparison of several catalysts in hydrodechlorination of lindane. Right: Kinetic analysis of a Pd and a Ni catalyst.

Conclusion

Catalytic hydrodechlorination can be considered as an alternative method for the treatment of water polluted with lindane. Both catalyst based on Pd and based on Ni are effective. Although the reaction rate is higher with Pd-based catalyst, the cost effectiveness is higher with Ni catalysts.

Acknowledgment

Financial support of the Government of Aragon (Project T43_20R) is acknowledged.

COUPLING OF C₁ AND N₁ CONVERSION CATALYSIS TOWARDS A SELECTIVE PRODUCTION OF SYNTHETIC NITROGENATED CHEMICALS

I. Ceteroni^{1,γ}, M.E. Martinez-Monje^{1,γ}, G. Prieto^{1,δ}

¹ITQ Instituto de Tecnología Química, Universitat Politècnica de Valencia-Consejo Superior de Investigación Científica (UPV-CSIC), Av. de Los Naranjos s/n, 46022 Valencia (Spain)

^γequally contributing authors

prieto@itq.upv.es

Over the last two decades, significant progress has been witnessed towards the consolidation of carbon and nitrogen renewable cycles, disconnected from resources and energy forms of fossil origin. The coupling of these independent chemical cycles via the development of versatile catalytic routes for the formation of carbon-nitrogen bonds from unconventional, e.g. C₁ and N₁ feedstocks, is an attractive strategy towards the sustainable production of nitrogen-containing organic compounds, which are ubiquitous in a plethora of applications (**Figure 1**). Aliphatic nitriles are essential building blocks for the manufacture of perfumes, pesticides, polymers and pharmaceuticals, as well as widely applied as liquid solvents for solutes of a wide range of polarity. Moreover, aliphatic amines find applications as precursors for tensioactives, emulsifiers, flotation and anti-caking agents preservatives, as well as ingredients in cosmetics, polymer manufacture, pesticides, and chromatography agents in life-sciences, among other. Herein we discuss catalytic routes for the direct conversion of syngas and ammonia to C₂₊ nitrogenated chemicals via the integration of C-C chain propagation and C-N coupling elementary steps on a single solid catalyst.

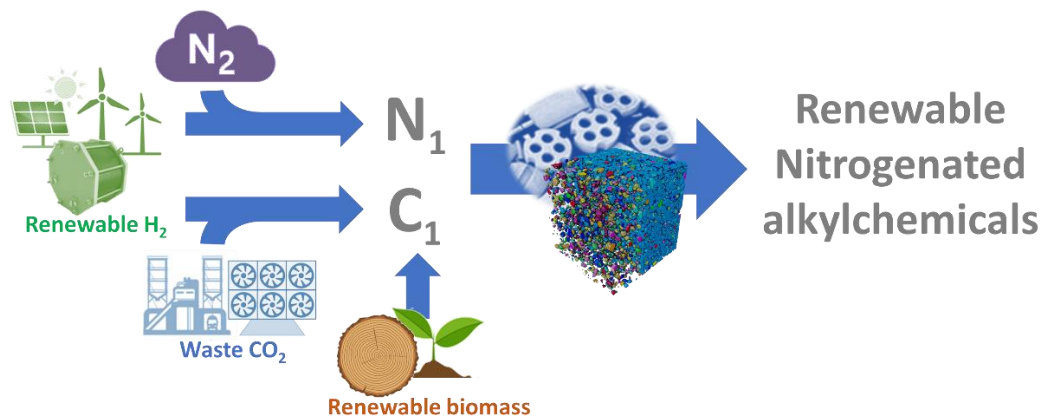


Figure 1: Schematic view of the conceptual conversion route from renewable C₁ (bio-/e- syngas) and N₁ building chemicals to renewable nitrogenated alkyl compounds (nitriles, amines) through the integration of C-C chain propagation and C-N coupling on solid catalysts.

A bimetallic MnMo catalyst was synthesized by the thermal decomposition of a crystalline (NH₄)[Mn₂Mo₂O₈(OH)] manganomolybdate precursor in a 3NH₃:1CO:1H₂ atmosphere. For the *in situ* developed catalyst material (10 h on-stream), high-resolution STEM (**Figure 2**) and XRD showed that the comparatively large crystals of the oxidic catalyst precursor had transformed into individual, small (<10 nm) crystallites of a mixed-metal MnMo nitride, suggesting a pseudomorphic transformation into the truly working catalyst species. Cross-sectional EDS compositional maps showed a spatially uniform distribution of Mo at both nano- and mesoscales alongside nanosized speckles, locally enriched in Mn and depleted in N, which suggests that Mn decreases the nitrophilicity of the catalyst under reaction conditions.

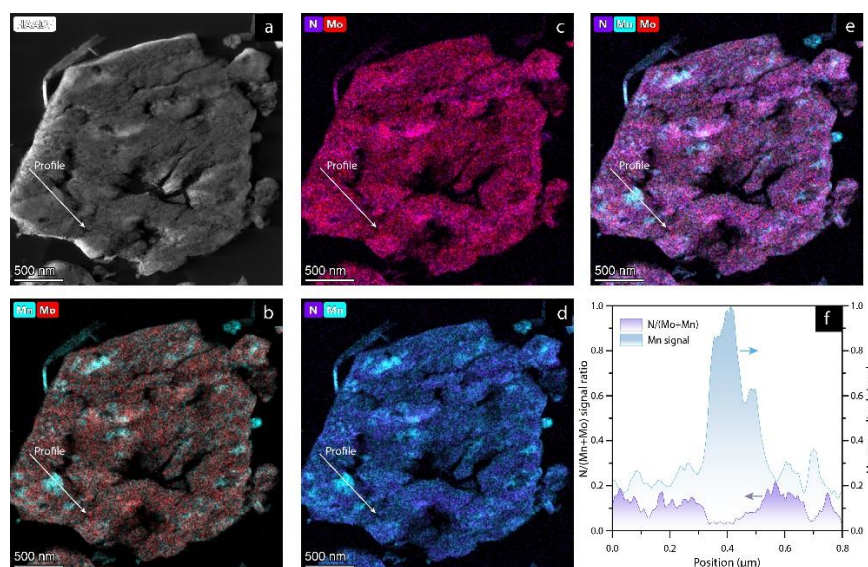


Figure 2: Representative high-angle annular dark-field (HAADF) STEM micrograph of a particle cross-section for a MnMo catalyst after 10 h on-stream. Panels b-e) show the corresponding EDS elemental maps for Mn, Mo, and N, while panel f) shows the evolution of the N/(Mn+Mo) signal ratio and normalized Mn signal of the EDS profile corresponding to linescan included in panels a to e. Reaction conditions: T=723 K, P=P_{atm}, gas feed molar composition: 3 NH₃:1 CO:1 H₂.

The bimetallic catalyst was active to convert a syngas-ammonia mixture with a 2NH₃:1CO:1H₂ at 723K and 3 bar, attaining a remarkably high selectivity (CO₂-free basis) to aliphatic nitriles >80 % at a CO conversion level of 42 %. Analysis of the chain-length distribution in the aliphatic nitrile products revealed Schulz chain-propagation probabilities of ca. 0.3. The performance of the bimetallic MnMo catalyst was superior (more than four-fold higher nitrile production rate) to that of either of the monometallic counterparts under identical reaction conditions. Moreover, integration of C-C and C-N coupling on a Ru-ZrAl₂O₃ based catalyst enables the synthesis of aliphatic amines. A total selectivity to amines of 86% could be achieved. Moreover, under optimized conditions, Schulz chain-propagation probabilities as high as >0.85 were attained, which translated into selectivities to C₇₋₃₀ fatty amines of 12% (**Figure 3**).

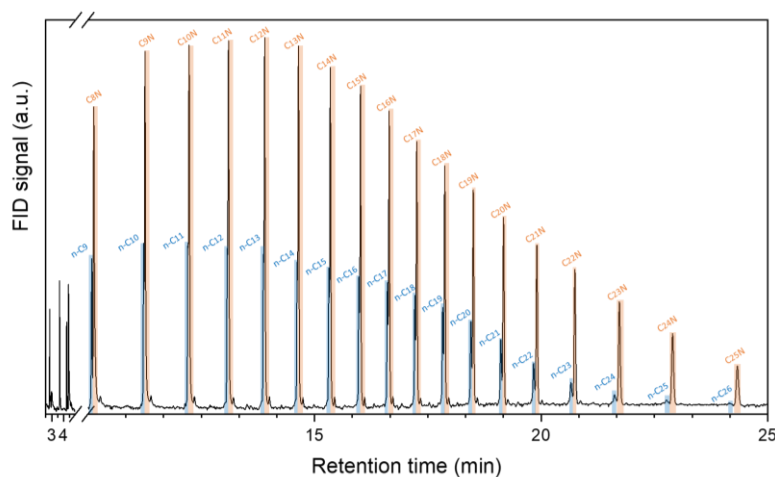


Figure 3: Representative gas chromatograph for a product mixture showing the production of synthetic alkylamines (labelled in orange) with high selectivity, alongside with n-paraffins (blue labels) as side-products on a Ru-ZrAl₂O₃ based catalyst.

These results open new paths towards the selective production of added-value nitrogenated alkyl chemicals directly from C₁ and N₁ renewable resources.

Acknowledgments

Research funded by the European Research Council (ERC) under the Horizon 2020 research and innovation programme (Grant agreement No. 864195, ERC-CoG-TANDEng).

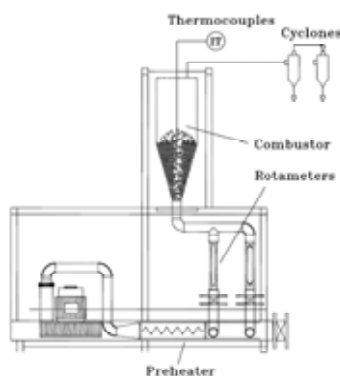
ENERGY VALORIZATION OF OLIVE GROVE PRUNING WASTE IN CATALYTIC COMBUSTION IN A CONICAL SPOUTED BED CONTACTOR

M.J. San José, S. Alvarez, R. López

Universidad del País Vasco UPV/EHU, Bilbao, 48080, Spain
 mariajose.sanjose@ehu.eus

Olive grove (*Olea europaea L.*) is the main woody crop, which a global surface of above 11 million hectares. Olive oil production generates a large amount of agricultural by-products from both the pruning of olive tree and the extraction of olive oil. About two tons of waste (branches and leaves) are produced annually per hectare by the pruning of olive groves, which represent a potential biomass renewable resource for energy generation [1]. Conical spouted beds have been applied in thermal exploitation of biomass wastes by drying of industrial sludge [2-3], and agroforestry waste [4] and by combustion of paper industry sludge [5], fruit tree pruning waste [6], vineyard pruning waste [7], and avocado waste [8].

In this paper, energy valorization of olive grove pruning waste was performed by catalytic combustion a conical spouted bed combustor. The thermal treatment was conducted at the minimum spouting velocity of the spouted bed regime at 550 °C using Pt/Al₂O₃ catalyst. The experimental plant designed for this purpose, Figure, is provided with a stainless steel



conical reactor, a blower, two high-efficiency cyclones, a mass-flow meter, electrical heaters, thermocouples, and control systems. An outline of the cyclic movement of particles typical of the spouted bed regime is also depicted in the Figure.

Olive tree pruning biomass has a Sauter mean diameter of 4 mm, a density of 980 kg/m³ and moisture content of 40 wt% (db) determined using the Mettler Toledo HB43-S Halogen hygrometer. The combustion efficiency was determined from the concentration of CO₂ and CO (% volume) monitored in the flue gases with the Testo 350 gas analyzer.

Figure. Experimental plant with the conical spouted bed dryer

The feasibility of the conical spouted bed combustor for energy valorization of olive pruning waste by catalytic combustion has been proven (combustion efficiency over 80%), which contributes to environmental improvement.

Acknowledgements

This work is part of the project Grant PID2021-126331OB-I00 funded by MCIN/AEI/10.13039/501100011033 and by “ERDF A way of making Europe” and Grant TED2021-130150B-I00 MCIN/AEI funded by MCIN/AEI/10.13039/501100011033 and by EU NextGenerationEU/PRTR.

References

- [1] Velázquez-Martí, B., Fernández-González, E., et al., *Biomass Bioenergy*, **2011**, 35, 3208
- [2] M. J. San José, S. Alvarez, I. García, F. J. Peñas. *Fuel*, **2013**, 110, 178–184
- [3] M. J. San José, S. Alvarez, R. López. *Drying Technol.*, **2019**, 37, 118-128.
- [4] M. J. San José, S. Alvarez, R. López. *Fuel Process. Technol.*, **2021**, 221, 106950.
- [5] M. J. San José, S. Alvarez, F. J. Peñas, I. García. *Chem. Eng. Sci.*, **2013**, 100, 413–420.
- [6] M. J. San José, S. Alvarez, F. J. Peñas, I. García. *Chem. Eng. J.*, **2014**, 238(15), 227-233.
- [7] M. J. San José, S. Alvarez, R. López. *Catal. Today*, **2018**, 305, 13-18.
- [8] M. J. San José, S. Alvarez, R. López. *Fuel Process. Technol.*, **2023**, 239, 107543

NEW CATALYSTS BASED ON THE $\text{CaMn}_6\text{IrO}_{12}$ STRUCTURE FOR THE OXYGEN EVOLUTION REACTION IN ACID MEDIA.

F. Rocha¹, I. Rodríguez¹, S. Rojas¹, M. Retuerto¹.

¹ *Grupo de Energía y Química Sostenibles, Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC. Marie Curie 2, 28049, Madrid.*

fabiana.r.a@csic.es, m.retuerto@csic.es

Polymeric Membrane Electrolysis (PEM) is an ideal technology for green H_2 production. However, the main drawback of this technology is the high cost of its components, including noble metals such as Ru, Pt, or Ir used in the electrodes. In particular, catalysts with high Ir contents are necessary to drive the oxygen evolution reaction (OER) at sufficient reaction rates. Various strategies have been proposed in the literature to reduce the amount of iridium, including the dispersion of iridium oxides on large-area conductive supports or the synthesis of more complex oxides.

In this work, we report two new catalysts based on the $\text{CaMn}_6\text{IrO}_{12}$ structure, which contains 64,6 % wt less iridium than IrO_2 . It is a quadruple perovskite in which the Mn cations in the B position are partially replaced by Ir cations (Figure 1a).

$\text{CaMn}_6\text{IrO}_{12}$ -CIT was synthesized by the citrate method, which allowed obtaining a very homogeneous oxide precursor, upon heating at 600°C. The perovskite structure was formed by thermal treatment in an oxidizing environment at 1000°C. In a different approach, the $\text{CaMn}_6\text{IrO}_{12}$ -BP catalyst was obtained similarly by adding another step to the synthesis process. This consisted of adding a highly conductive and high surface area carbon material, Black Pearls in a milling step to increase the electroactive area of the final catalyst.

X-ray diffraction results indicate that both catalysts have the same $\text{CaMn}_6\text{IrO}_{12}$ perovskite structure (Figure 1b).

The OER activity of both catalysts was studied by recording cyclic voltammograms in O_2 saturated 0.1 M HClO_4 , and it was evaluated by comparing their Tafel slopes. Values of 58 $\text{mV}\cdot\text{dec}^{-1}$ and 59 $\text{mV}\cdot\text{dec}^{-1}$ below 1.55 V vs RHE were obtained for $\text{CaMn}_6\text{IrO}_{12}$ -CIT and $\text{CaMn}_6\text{IrO}_{12}$ -BP, respectively. These slopes are similar to those reported for the best iridium mixed oxide catalysts in the literature (Figure 1c). Also, it is possible to compare the overpotentials needed to achieve certain current density, and it can be concluded that the catalysts are among the best ones reported, surpassed by few catalysts such as 6H-SrIrO₃ and SrTi_{0.67}Ir_{0.33}O₃.

The fact that both samples present a similar activity suggests that the modifications in the synthesis procedure have no impact on the final perovskite. In addition, there was no increase in the electroactive area of the $\text{CaMn}_6\text{IrO}_{12}$ -BP catalyst. However, durability tests conducted by cycling the material through hundreds of OER cycles revealed differences, as $\text{CaMn}_6\text{IrO}_{12}$ -CIT lost its activity after 300 cycles while $\text{CaMn}_6\text{IrO}_{12}$ -BP maintained its activity for 500 cycles. We believe that the differences found in the durability are related to issues related to the ball milling process that can be a higher conductivity due to a better contact with the conductive support, or different hydrophobicity, that may create huge differences in the ink.

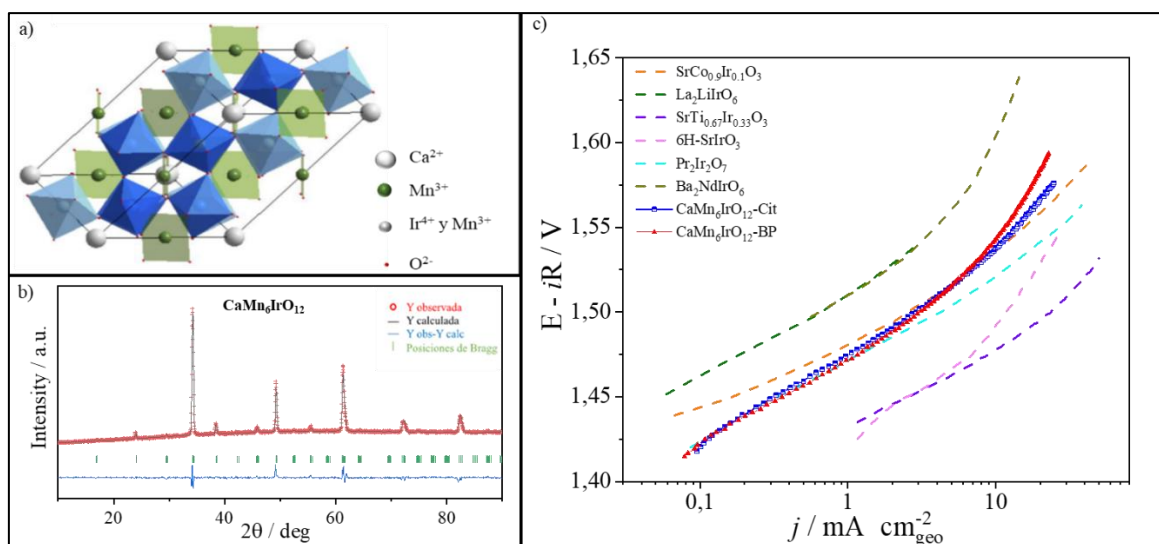


Figure 1. a) $\text{CaMn}_6\text{IrO}_{12}$ perovskite structure. b) XRD (Rietveld refinement). c) Tafel curves of mixed iridium oxide catalysts in the oxygen evolution reaction in acidic medium.

Acknowledgement.

We acknowledge PROMET-H2 project. This project has received funding from the European Union's Horizon 2020 research and innovation programme under grant agreement No 862253. We also thank the Spanish ministry MCIN for the grants PID2020-116712RB-C21 and PID2019-103967RJ-I00 from MCIN/AEI/10.13039/501100011033 and TED2021-131033B-I00.

FAUJASITE ZEOLITES AND OTHER ALUMINOSILICATES CATALYZE THE HALOGEN EXCHANGE REACTION OF ALKYL HALIDES

P. Minguenza–Verdejo, J. Oliver–Meseguer, A. Leyva–Pérez

Instituto de Tecnología Química. Universidad Politécnica de València–Consejo Superior de Investigaciones Científicas. Avda. de los Naranjos s/n, 46022, Valencia, Spain.

pminver@itq.upv.es

Zeolites have been reported to break the R-X bond in organohalides and generate the corresponding alkene and HX as products¹, since the dehydrohalogenation and dehalogenation reactions are favored over the halex reaction in acid or basic zeolites. However, the organohalide activation can be stopped at the intermediate alkoxy groups and halides², thus the reaction could be diverted towards the desired halex reaction with an appropriate zeolite catalyst. Organic halides (R-X, R= alkyl or aryl; X=Cl, Br, I) are fundamental molecules in biology, industry and synthetic chemistry³. Commercially available, simple aluminosilicates, including alumina, Na faujasite zeolites (NaX and NaY) and ITQ-2 can catalyze the selective halogen exchange reaction between two different alkyl organohalides, either in batch or in flow, without any additive or solvent, simply heating at 130 °C and with <5 wt% of solid⁴. The zeolite catalyst can be reused up to five times in batch (Table 1) or used in flow for 6 h without apparent degradation, to give >800 product-to-catalyst (wt%) productivity (Figure 1).

Table 1. Recycling of Na-Y zeolite under batch conditions after 24 h reaction time.

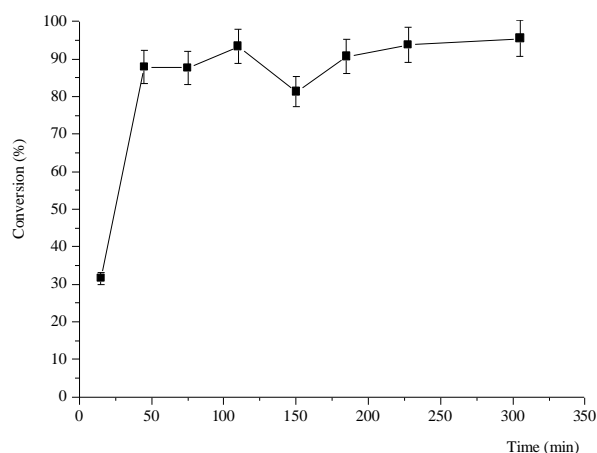
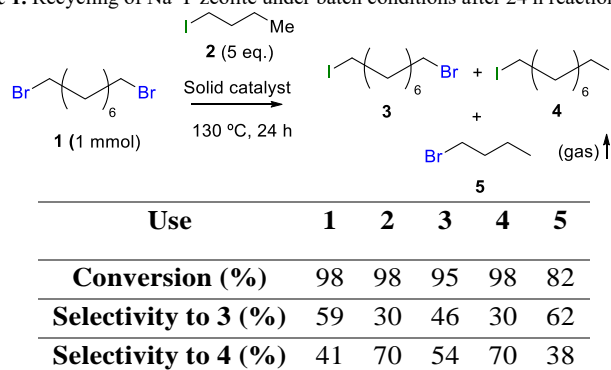


Figure 1. In-flow halex reaction of 1-iodobutane and 1,8-dibromooctane with 10 mg of zeolite NaY (pelletized between 0.4-0.8 μm) in a fixed-bed tubular, after passing a reactant feed flow rate of 0.1 mL·min⁻¹ at 130 °C. Error bars account for 5% uncertainty.

Mechanistic studies unveil the key role of the zeolite oxygen atoms and counteractions, to trigger the heterolytic scission of the R-X bond and generate intermediate alkoxy and halides species, respectively, which recombine within the zeolite framework.

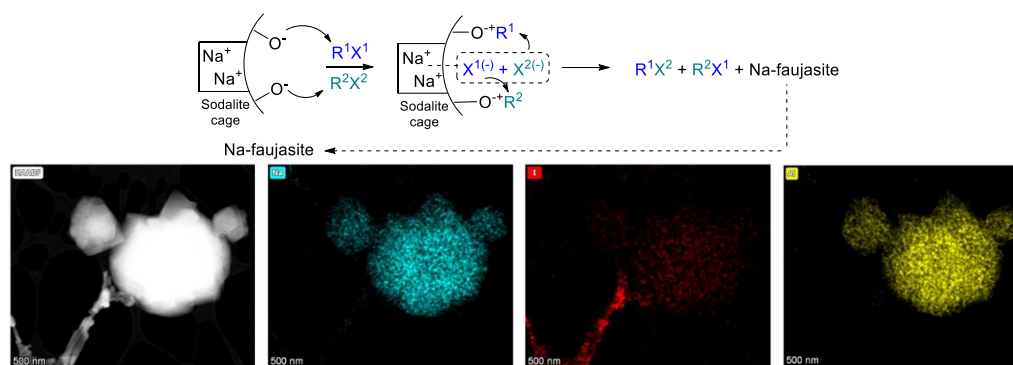


Figure 2. Top: Reaction mechanism for the halix reaction catalyzed by Na-zeolites containing sodalite cages. Bottom: Elemental analysis by X-ray energy dispersive spectroscopy (EDS) in aberration-corrected high-angle-annular-dark-field scanning transmission electron microscopy (AC-HAADF-STEM) of a NaX sample after reacting with BuI at 130 °C.

The group tolerance of the reaction was studied by performing a robustness screening test in the presence of different molecules and the results show that the halix reaction catalyzed by the Na-zeolite proceeds well with a variety of functional groups. Thus, the halix reaction was carried out with organohalides bearing different functionalities, and the results show that good yields of the corresponding products can be obtained.

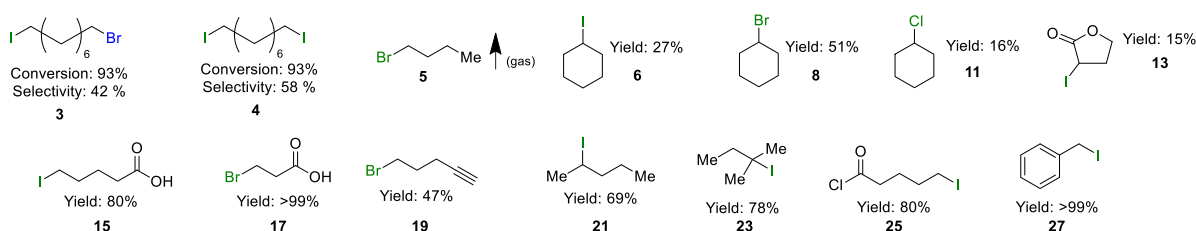


Figure 3. Scope for the halix reaction catalyzed by Na-X (3.5 wt%) at 130 °C.

These results open a new way to synthesize organohalides with simple solid catalysts and expand the use of aluminosilicates in organic synthesis.

Acknowledgments

Financial support of the Spanish projects PID2020–115100GB–I00 and Juan de la Cierva program contract number IJC2018-036514-I is acknowledged.

References

- [1] Murray, D. K.; Chang, J. W. and Haw J. F. *J. Am. Chem. Soc.*, 115, **1998**, 4732-4741.
- [2] Franco, M.; Rosenbach, Jr. N.; Ferreira, G. B.; Guerra, A. C. O.; Kover, W. B.; Turci, C. C.; and Mota, C. J. A. *J. Am. Chem. Soc.*, 130, **2008**, 1592-1600.
- [3] Gribble, W. G.; *Arkivoc*, part i, **2018**, 372-410.
- [4] Minguenza-Verdejo, P.; Oliver-Meseguer, J.; Leyva-Pérez, A. *Catal. Sci. Technol.*, **2023**, *Accepted Manuscript*.

INVESTIGACIÓN EN REACTORES ELECTRO-CATALÍTICOS DE MEMBRANA PARA LA PRODUCCIÓN DE H₂ MEDIANTE LA OPERACIÓN MULTICOMBUSTIBLE

N. Laserna-Esteban¹, S. Remiro-Buenamañana¹, J. Ara¹, D. Catalán¹, J. Carrero², A. Nieto², C. Jiménez-Borja², E. Alcolea², J.M. Serra¹

¹ Instituto de Tecnología Química (UPV-CSIC), Universitat Politècnica de València, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Avenida de los naranjos s/n, Valencia 46022, (España).

² Técnicas Reunidas S.A. Departamento de Desarrollo de Producto. División de Transferencia de Calor Madrid, (España)
jmserra@itq.upv.es

La preservación del medioambiente y las necesidades energéticas futuras suponen un reto tecnológico clave para la sociedad. debido a que el sistema energético está basado en fuentes de energía fósiles, las cuales son altamente contaminantes. En este contexto, el uso del H₂ es una prometedora alternativa para generar una energía limpia y libre de emisiones. Existen varios procesos para la obtención de H₂. Hoy en día la mayoría del H₂ se genera por procesos de reformado con vapor de hidrocarburos, principalmente, gas natural. Este proceso provoca que el H₂ tenga una huella de carbono (alrededor de 8 kgCO₂/kgH₂) [1]. Los procesos de electrólisis no son a día de hoy competitivos económicamente. Por lo tanto, la investigación de los procesos de reformado para hacerlos más limpios es clave. Entre estas líneas de investigación, los procesos basados en membranas protónicas, que operan a las mismas temperaturas que los procesos de reformado, han demostrado tener una elevada eficiencia energética, debido a que permiten la electrificación del proceso y la integración de la separación del H₂ [2]. Esto provoca que se pueda separar in-situ el H₂ y, simultáneamente desplazar el equilibrio de reacción de estos procesos. Por un lado, el desplazamiento del equilibrio es la llave para conseguir procesos más limpios en la medida que la salida de la cámara de reacción es una mezcla de CO₂ y agua, cuya separación es sencilla permitiendo una captura del CO₂ del proceso. Por otro, el desplazamiento del equilibrio y la separación selectiva del H₂ permite reducir el tamaño de las plantas convencionales de reformado.

En particular, el proyecto Shine-Fleet [3], financiado a través del programa MISIONES del CDTI, se centra en la integración de la membrana protónica BaZr_{0.7}Ce_{0.2}Y_{0.1}O_{2.9} (BZCY), la cual cataliza la reacción de reformado de CH₄, además de transportar protones selectivamente, permitiendo simultáneamente la obtención de H₂ puro comprimido electroquímicamente. Esta integración de la celda protónica permite a su vez, satisfacer las altas demandas de calor de los procesos de reformado. Esto es debido a que la separación electroquímica del H₂ genera calor debido al efecto resistivo de la celda (efecto Joule) y que la electrocompresión del H₂ genera calor [2]. La principal ventaja del uso de este tipo de membranas es la intensificación de los procesos, consiguiendo rendimientos iguales o mejorados con respecto a reactores tradicionales y utilizando condiciones de reacción más moderadas [2,4,5]. La Figura 1 muestra un esquema de las membranas utilizadas.

Uno de los objetivos principales de este proyecto es demostrar la flexibilidad del sistema ante cambios en la composición del gas a reformar para la producción de H₂ mediante la tecnología de reactor electroquímico de membrana (REM). Los diferentes combustibles utilizados en este proyecto son: gas natural, biogás y pre-reformado de bioetanol, y las condiciones de operación son de 22 bar y 750°C.

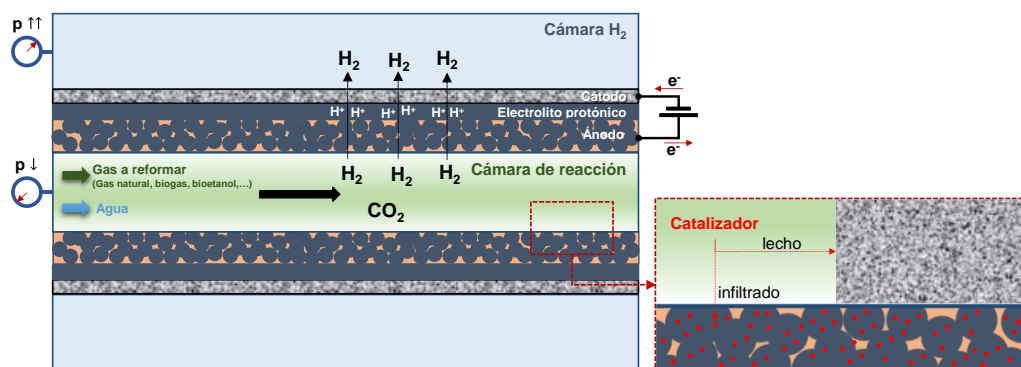


Figura 1. Transporte de H₂ a través de la membrana

En primer lugar y, tras una optimización de las condiciones de operación, se han realizado experimentos utilizando tubos unitarios sellados. Los resultados muestran cómo para todos los combustibles utilizados se obtuvieron elevadas conversiones y rendimientos de CO₂. Por otra parte, la aplicación de una corriente en la celda permitió separar in-situ el H₂ generado por la reacción y una mejora de la conversión y los rendimientos debido al desplazamiento del equilibrio. Durante los experimentos y, de manera simultánea, se ha llevado a cabo la caracterización electroquímica de la celda protónica mediante espectroscopía de impedancia y curvas I-V. Este tipo de test han permitido caracterizar la resistencia de la celda y monitorizar la posible degradación de los componentes de la membrana.

Por otro lado, y para completar el estudio de escalado en la producción de H₂ utilizando los arriba mencionados combustibles, también se contemplan experimentos con *stacks* tubulares formados por 36 membranas y desarrollados por Coorstek [6], en los que se produce más de 1NL/min de H₂ y altas conversiones de CH₄. Un ejemplo de estos *stacks* sería el siguiente:



Figura 2. Stack tubular protónico para catálisis y producción electroquímica de H₂. [5]

Referencias:

- [1] Valente A, Iribarren D, Dufour J. Prospective carbon footprint comparison of hydrogen options. *Science of The Total Environment* 2020;728:138212. <https://doi.org/10.1016/J.SCIOTENV.2020.138212>.
- [2] Malerød-Fjeld H, Clark D, Yuste-Tirados I, Zanón R, Catalán-Martinez D, Beeff D, et al. Thermo-electrochemical production of compressed hydrogen from methane with near-zero energy loss. *Nat Energy* 2017;2:923–31. <https://doi.org/10.1038/s41560-017-0029-4>.
- [3] TR lidera el proyecto ShineFleet, como solución para la movilidad con hidrógeno de flotas de vehículos pesados. – Técnicas Reunidas n.d. <https://www.tecnicasreunidas.es/es/tr-lidera-el-proyecto-shinefleet-como-solucion-para-la-movilidad-con-hidrogeno-de-flotas-de-vehiculos-pesados/> (accessed March 16, 2023).
- [4] Schwach P, Pan X, Bao X. Direct Conversion of Methane to Value-Added Chemicals over Heterogeneous Catalysts: Challenges and Prospects. *Chem Rev* 2017;117:8497–520. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00715>.
- [5] Clark D, Malerød-Fjeld H, Budd M, Yuste-Tirados I, Beeff D, Aamodt S, et al. Single-step hydrogen production from NH₃, CH₄, and biogas in stacked proton ceramic reactors. *Science* (1979) 2022;376:390–3. https://doi.org/10.1126/SCIENCE.ABJ3951/SUPPL_FILE/SCIENCE.ABJ3951_SM.PDF.
- [6] Coorstek Membrane Sciences n.d.

DESARROLLO DE NUEVOS ELECTROCATALIZADORES BASADOS EN Ni PARA LA REACCIÓN ELECTROQUÍMICA DE EVOLUCIÓN DE O₂ (OER)

D. Ríos-Ruiz, J. Cebollada, M.V. Martínez-Huerta

*Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC, Marie Curie 2, 28049, Madrid, España.
david.rios@csic.es*

Debido al creciente problema ocasionado por el calentamiento global y la escasez energética, es primordial la expansión de las energías renovables. En la actualidad, la mayor parte del hidrógeno producido electrocatalíticamente proviene principalmente de la industria cloro-álcali y de la descomposición del agua (*water splitting*) [1]. La electrólisis del agua que ocurre en un electrolizador es un proceso eficiente para producir H₂ a partir de fuentes de energía renovables intermitentes, como energía solar y eólica. Este hidrógeno puede ser posteriormente utilizado en una celda de combustible para obtener energía para la industria o el transporte.

En un electrolizador de agua en medio alcalino la reacción catódica es la evolución de hidrógeno (HER), donde el agua se convierte a hidrógeno molecular e iones hidroxilo ($2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$) y la reacción anódica es la evolución de oxígeno (OER), donde los iones hidroxilo producidos en el cátodo se consumen para generar oxígeno y agua ($4\text{OH}^- \leftrightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^-$). Pese a ser un proceso extremadamente interesante debido a la gran abundancia de agua en la Tierra, en la práctica se ha comprobado cómo existe una gran dificultad ocasionada por la lenta cinética de reacción de la OER. Con el objetivo de solucionar este problema, en la actualidad se utilizan electrocatalizadores principalmente basados en óxidos de Ir y Ru, pero debido al alto coste y escasez terrestre de estos metales es primordial la búsqueda de otras alternativas [2].

En este trabajo se presentan electrocatalizadores basados en Ni, debido a su demostrada actividad en la OER, en una matriz carbonosa co-dopada con nitrógeno y fósforo. El dopaje con heteroátomos se emplea debido a la aportación de porosidad, estabilidad y defectos en la estructura, muy beneficiosos en las reacciones electroquímicas. El proceso de sintetizado de los catalizadores se lleva a cabo mediante síntesis hidrotermal con una etapa final de carbonización. Se han obtenido 4 catalizadores dopados con fósforo (P) variando la cantidad de este precursor (0,15-0,9), así como 1 catalizador sin dopar con fósforo (Ni).

En este estudio se lleva a cabo una caracterización electroquímica en una celda de tres electrodos en disolución 0,1 M de NaOH utilizando un electrodo rotatorio de disco-anillo como electrodo de trabajo, y una caracterización físico-química (Difracción de Rayos X, Análisis Químico, Área BET, Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X y Microscopía Electrónica de Transmisión o TEM).

En vista de los resultados de la caracterización electroquímica (**Figura 1**), es posible observar como el dopado con

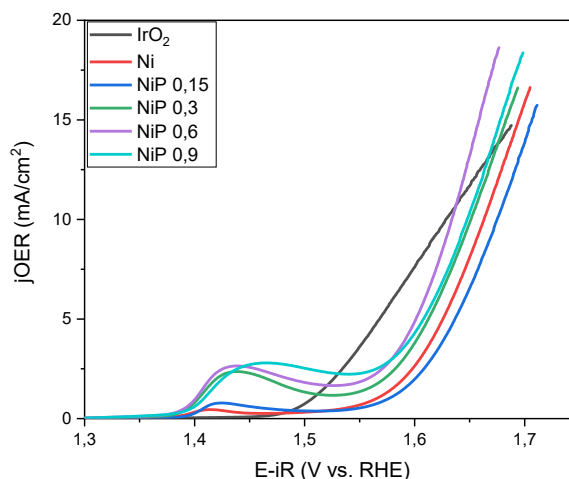


Figura 1. Curvas de polarización de la reacción de evolución de oxígeno a 0,1 M NaOH y 1600 rpm.

fósforo mejora considerablemente la actividad de los catalizadores en la OER hasta llegar a un contenido de fósforo límite (NiP 0,6) donde vuelve a descender. Para este catalizador se obtiene un sobrepotencial de 405 mV vs. RHE a una densidad de corriente de $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-1}$, muy parecido al sobrepotencial del catalizador comercial por excelencia (IrO_2) con 399 mV vs. RHE.

La caracterización estructural determinó como el incremento de la cantidad de fósforo favorece la formación de la fase cristalina Ni_2P , responsable de una mayor actividad y estabilidad electroquímica. Asimismo, el análisis químico reveló que el fósforo ayuda a fijar el nitrógeno en el composite, mejorando la actividad catalítica como se ha podido ver en la **Figura 1**. También se efectuaron imágenes mediante TEM (**Figura 2**), donde se pueden apreciar que para el catalizador NiP 0,6 se obtiene una morfología muy característica de esferas huecas producidas debido al efecto Kirkendall [3].

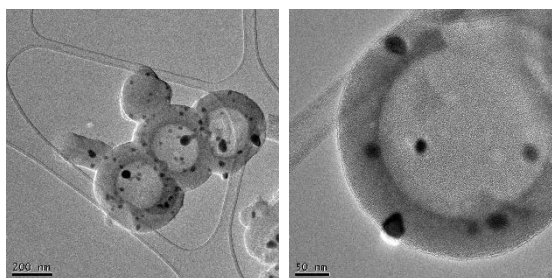


Figura 2. Imágenes TEM del catalizador NiP 0,6.

De acuerdo con los resultados obtenidos, se puede concluir que el contenido en P y el proceso de síntesis suponen un efecto claro en la actividad catalítica y en la formación de la fase más activa (Ni_2P). Para el contenido óptimo de fósforo se obtienen los mejores resultados electroquímicos, así como la formación de estructuras esferoidales huecas. Todo ello supone un gran avance para la optimización de electrocatalizadores destinados a su incorporación en electrolizadores.

Agradecimientos

Esta investigación ha sido financiada por la Comunidad de Madrid con el proyecto Sinérgico Y2020/EMT-6419, y por MCIN con fondos NextGenerationEU de la Unión Europea (PRTR-C17-I1) dentro de los Planes Complementarios con CCAA (Área de Energía e Hidrógeno Verde) y se ha llevado a cabo dentro de la Plataforma Temática Interdisciplinar del CSIC (PTI+) Transición Energética Sostenible+ (PTI-TRANSENER+).

Referencias

1. Subbaraman, R.; Tripkovic, D.; Chang, K.C.; Strmcnik, D.; Paulikas, A.P.; Hirunsit, P.; Chan, M.; Greeley, J.; Stamenkovic, V.; Markovic, N.M. *Nat. Mater.* **2012**, doi:10.1038/nmat3313.
2. Gebreslase, G.A.; Sebastián, D.; Martínez-Huerta, M.V.; Lázaro, M.J. *J. Electroanal. Chem.* **2022**, doi:10.1016/j.jelechem.2022.116887.
3. Wang, Q.; Chen, S.; Shi, F.; Chen, K.; Nie, Y.; Wang, Y.; Wu, R.; Li, J.; Zhang, Y.; Ding, W.; et al. *Adv. Mater.* **2016**, doi:10.1002/adma.201603509.

NiFe₂O₄-DERIVED NITRIDES FOR THE OXYGEN EVOLUTION AND OXYGEN REDUCTION IN ALKALINE MEDIA

José A. Coca-Clemente^{1,2}, David Rodríguez-López^{1,2}, María Retuerto¹, Pilar Ocón² and Sergio Rojas^{1*}

¹Grupo de Energía y Química Sostenibles, Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC. C/ Marie Curie 2, L10. 28049, Madrid, Spain

²Departamento de Química Física Aplicada, Facultad de Ciencias, Universidad Autónoma de Madrid, 28049, Madrid, Spain
david.r.l@csic.es

Transition metal nitrides (TMNs) have been widely studied in the last years due to their extraordinary properties such as high electrical conductivity and versatile physical and chemical properties. They can be easily synthesized from metal oxide precursors and, in addition, they display electrocatalytic activities similar to Pt and other conventional noble metal electrocatalysts.¹ Among them, several Ni-, Co- and Fe-based nitrides have been studied as electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction (HER), oxygen reduction reaction (ORR) and oxygen evolution reaction (OER).² The combination of these metals in different proportions (stoichiometric and non-stoichiometric) can give place to a wide range of electrocatalysts with better electrochemical performance than the single metal nitrides. Apart from them, 2nd and 3rd row TMNs like Mo- and W-based nitrides can display high HER activity, surpassing those 1st row TMNs above-mentioned, therefore doping 1st row TMNs with Mo or W, even in very small amounts, can increase significantly the electrocatalytic performance of these materials.³ In this work, NiFe₂O₄-derived nitrides and their Mo- and W-doped versions were synthesized via the resorcinol-formaldehyde sol-gel polymerization method, followed by nitridation in ammonia atmosphere. The influence of doping for the HER, ORR and OER reactions in alkaline electrolyte has been studied. As observed, W-doping results in improved ORR and OER activities. Characterization techniques, such as XRD, TEM and XPS, are being performed in the initial and used catalysts, observing a structural change from the initial oxide (NiFe₂O₄) to the final nitride (NiFe₂N), including the doped versions, which can help to understand their electrocatalytic properties.

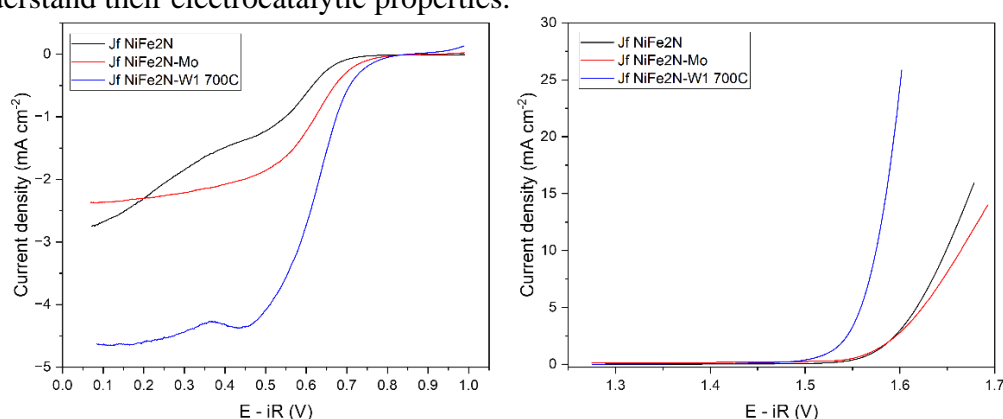


Figure 1. ORR and OER in O₂-saturated 0.1 M KOH for NiFe₂O₄-based nitrides and their Mo- and W-doped derivatives.

References:

1. C. Das, N. Sinha, and P. Roy, *Small*, **18** (2022).
2. Y. Yang, R. Zeng, Y. Xiong, F. J. Disalvo, and H. D. Abruña, *J Am Chem Soc*, **141**, 19241–19245 (2019).
3. Z. Chen et al., *Angewandte Chemie*, **130**, 5170–5174 (2018).

Acknowledgement. We acknowledge the Spanish Ministry of Science and Innovation for the projects TED2021-131033B-I00, PID2019-103967RJ-I00 and PID2020-116712RB-C21.

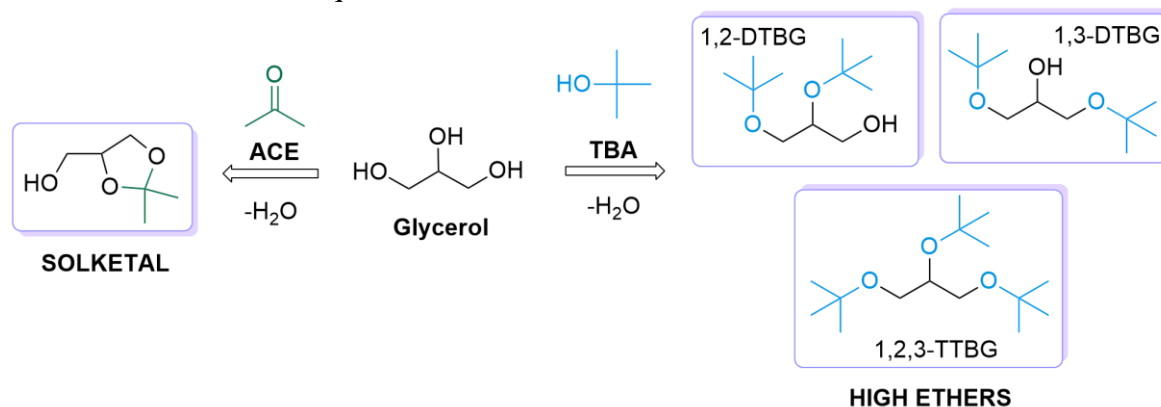
APLICACIÓN DE ADITIVOS DERIVADOS DEL GLICEROL EN LA REFORMULACIÓN DEL DIESEL

L. Aguado-Deblas, R. Estévez, F.J. López-Tenllado, D. Luna, F.M. Bautista

*Departamento de Química Orgánica, Instituto Químico para la Energía y el Medioambiente (IQUEMA), Universidad de Córdoba, Campus de Excelencia Internacional Agroalimentario CeiA3, Edificio Marie Curie, E-14014, Córdoba, España.
fmbautista@uco.es*

De acuerdo a las directrices europeas, a partir de 2035 todos los automóviles nuevos deberán ser de emisiones cero, para conseguir que la neutralidad en carbono del sector del transporte sea alcanzado en el 2050. Esto significa que a partir del 2035 los coches de motor de combustión interna (gasolina y diésel) dejarán de fabricarse, aunque los existentes seguirán circulando hasta 2050. Nuestra investigación es tendente a conseguir que estos coches, mayoritarios, hoy en día, contaminen menos mientras sean sustituidos progresivamente por otros de emisión cero. En esta línea, aquí presentamos los resultados obtenidos en el empleo de bioaditivos, derivados del glicerol, para el diésel y el comportamiento de la mezcla en el rendimiento de un motor de combustión interna, en base a la potencia generada, consumo y emisión de contaminantes (hollín, óxidos de nitrógeno, NO_x, monóxido (CO) y dióxido de carbono (CO₂)). Las propiedades fundamentales de las mezclas, como densidad, viscosidad cinemática, punto de nube y de fluidez y valor calorífico, han sido también determinadas.

Los bioaditivos empleados han sido di-éteres y tri-éteres (“high ethers”) obtenidos por reacción del glicerol (G) con tert-butanol (TBA), y el acetal, 2,2-dimetil-4-metanol-1,3-dioxolano (solketal) obtenido por reacción del glicerol con propanona o acetona (ACE), tal como se muestra en el esquema:



La reacción de eterificación se ha llevado a cabo en un reactor tipo “batch” a presión autógena empleando como catalizador un 5%, en peso, en relación a la cantidad de glicerol, de Amberlita-15 comercial; una relación molar TBA/G=4/1; temperatura de reacción de 75°C; tiempo de reacción 24h y una velocidad de agitación de 750 rpm. El solketal empleado es de Sigma-Aldrich.

La separación de los “high ethers”, no disponibles comercialmente, de los monoéteres, también obtenidos en la reacción de eterificación, que son insolubles en diésel, se ha llevado a cabo por dos métodos, por Cromatografía de columna bajo presión, y por extracción líquido-líquido empleando glicerol en exceso, que es un método novedoso.

Se han ensayado diferentes mezclas diésel-“high ethers” (BxE, x entre 2,5 y 10% volumen) y diésel-solketal (BxS, x= 2,5 y 5% volumen, por encima de este porcentaje el solketal no es soluble en diésel). La viscosidad y densidad del diésel aditivado aumenta ligeramente en relación al diésel, mientras que el número de cetano y el valor calorífico, disminuye ligeramente, con independencia de la cantidad y tipo de aditivo. No obstante, una mejora en la reacción de combustión, con una potencia desarrollada superior para un consumo similar, en comparación al diésel, ha sido observada. Asimismo, las temperaturas de flujo en frío son inferiores a las del diésel, indicando una mejora del combustible en climas donde las temperaturas sean bajas. Con ambos tipos de aditivos se consigue una apreciable reducción de emisiones. Así, las emisiones de hollín se ven reducidas, en mayor porcentaje para contenidos en aditivos iguales o superiores al 5% (Figura 1). Con el solketal se obtiene una reducción del CO superior al que se consigue con los “high-ethers”, mientras que con estos las reducciones de las emisiones de NO_x, son más notables. En cambio, como se esperaba, las emisiones de CO₂ son superiores a las obtenidas con diésel, dado el mayor contenido en oxígeno del diésel aditivado.

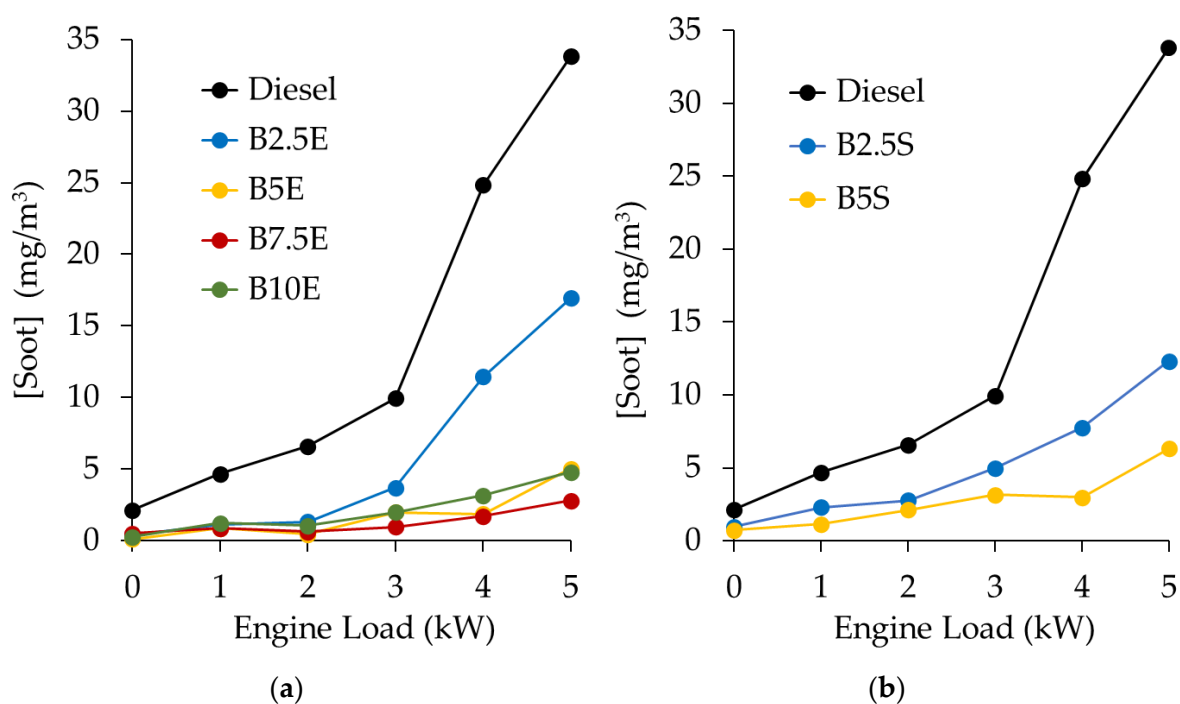


Figura 1. Emisiones de hollín (Número Bosch) de un motor diésel en función de la potencia desarrollada, de las mezclas diésel-aditivo estudiadas (a) diésel/high ethers; (b) diésel/solketal. Error <4 %.

En conclusión, los bioaditivos aquí testados, “high ethers” y solketal, son buenos candidatos para sustituir a los aditivos no renovables del diésel, ya que reducen las emisiones generadas por un motor de combustión sin afectar a su rendimiento. Además, la transformación del glicerol en estos compuestos, haría más rentable la producción de biodiésel.

Agradecimientos

Junta de Andalucía y fondos FEDER (P18-RT-4822); MCIN/AEI/10.13039/501100011033 y Unión Europea "NextGenerationEU/PRTR" (TED2021-132224B-I00); MCIN/AEI/10.13039/501100011033 (PID2019-104953RB-I00).

PRODUCCIÓN DE BIOCUMBUSTIBLES A PARTIR DE ACEITE VEGETAL

P. Reñones, D. García Pérez, S. Morales de la Rosa, J.M. Campos Martín

Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (CSIC). C/ Marie Curie, 2, 28049, Madrid

p.renones@csic.es

La evidencia del cambio climático, junto con la actual crisis energética, ha acelerado la necesidad de buscar diferentes alternativas al uso de los combustibles fósiles para generar energía. Entre las diferentes opciones que se pueden emplear, el aprovechamiento de la biomasa ofrece varias vías para su conversión a combustibles. Los residuos de biomasa pueden usarse para obtener biocombustibles, que pueden incorporarse en la infraestructura, el transporte y el almacenamiento actual. Además, el uso de estos biocombustibles reduce las emisiones de CO₂, así como, las emisiones de NO_x e implica la valorización de estos residuos en una economía circular, punto clave hacia la descarbonización.

El presente trabajo se basa en el proceso de Hidrotratamiento de Aceites Vegetales usados (HVO), teniendo en cuenta la escalabilidad del mismo, así como, de las síntesis de los catalizadores, con el fin de producir principalmente bioqueroseno y biodiesel.

El proceso consta de dos etapas: Hidrodesoxigenación (HDO) e Hidroisomerización (HISO). La primera etapa, HDO, produce una mezcla de hidrocarburos lineales que no pueden emplearse directamente como combustible, debido a que varias propiedades no son las adecuadas, especialmente el comportamiento en frío. En el segundo paso, la Hidroisomerización, la mezcla de una parte de los hidrocarburos lineales se convierte en hidrocarburos ramificados, lo que les confiere excepcionales propiedades como combustibles. Uno de los factores determinantes en el proceso es la elección del catalizador, ya que influye de manera decisiva en el rendimiento y composición de los productos obtenidos. Para ambas reacciones, los catalizadores más prometedores son bifuncionales, contienen una función de hidrogenación/deshidrogenación (metal) y una función ácida (metal y soporte).

Los catalizadores basados en fosfuros metálicos ofrecen elevados rendimientos en la hidrodesoxigenación, en comparación al uso de catalizadores que contengan metales nobles y son mucho más baratos. Además, la presencia del ligando, MP, puede mejorar la resistencia de los mismos a la oxidación por presencia de agua en el medio de reacción [1].

Para la segunda etapa del proceso, mucho menos estudiada que la anterior, comúnmente se emplean metales nobles, como platino y paladio, encargados de la hidrogenación/deshidrogenación y soportes que presentan cierta acidez como Al₂O₃, ZrO₂ o SiO₂, responsables de catalizar la isomerización a través del mecanismo ion carbenio (deshidrogenación del metal, protonación de olefinas en los sitios ácidos de Brønsted con la formación de un alquilcarbenio secundario, reordenamiento del ion alquilcarbenio, desprotonación e hidrogenación) [2].

Para reducir el coste del catalizador y la disponibilidad del metal, se ha estudiado el uso de catalizadores basados en níquel. Los catalizadores necesitan tener cierta acidez para potenciar la producción de hidrocarburos ramificados en lugar de productos craqueados, por lo que el metal (níquel 0.5-10% en peso), incorporado mediante impregnación húmeda,

se deposita sobre un soporte de Al_2O_3 , el cual ha sido modificado con WO_x para aumentar su acidez [3].

La serie de catalizadores sintetizados se caracterizó mediante diferentes técnicas: DRX, isotermas adsorción/desorción de N_2 , XPS, quimisorción de CO , TPR y FTIR.

Los ensayos se han realizado empleando dodecano como reactivo en un reactor tubular a alta presión durante 24 h. El catalizador (1 g) fue diluido en un soporte inerte (8 g), previo a comenzar la reacción se redujo el catalizador a una temperatura de 425°C y a presión atmosférica. La reacción se realizó a 300°C y 20 bar, empleando un flujo de reactivo de 0.1 ml/min y 340 ml/min de H_2 . Los gases generados se analizaron mediante un Micro-GC y las muestras líquidas se analizaron empleando un cromatógrafo de gases.

Los resultados de actividad muestran que el catalizador que contiene un 2 % en peso de níquel (2%Ni/15%W- Al_2O_3) es el que presenta mayor selectividad hacia los productos deseados, iC12 + C11. Cuando se aumenta el contenido de níquel se produce un aumento de la conversión, junto con un cambio de selectividad hacia productos de craqueo, siendo el catalizador que contiene un 6% de níquel (6%Ni/15%W- Al_2O_3) el más activo, debido a el elevado rendimiento que ofrece, relacionado con un equilibrio óptimo entre el metal y los centros ácidos de fuerza media (Figura 1) [4], confirmado mediante XPS y FTIR de piridina adsorbida. El empleo de elevadas cantidades de níquel (> 6 wt % Ni), que da lugar a partículas grandes de níquel (DRX, XPS), favorece las reacciones de craqueo, reduciendo el rendimiento a isomerización de la reacción. Además, el incremento de la cantidad de níquel produce una disminución de centros ácidos de fuerza intermedia aumento de la proporción de los centros de acidez fuerte, (NH_3 -TPD).

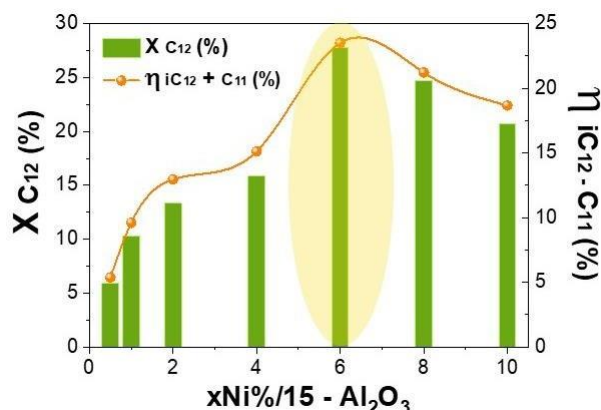


Figura 1. Conversión de C12 y rendimiento a iC12 + C11 obtenido con los catalizadores x%Ni/15W- Al_2O_3 (x: 0.5-10% en peso) para la hidroisomerización de C12.

Agradecimientos

Esta investigación se ha desarrollado dentro de la Plataforma Temática Interdisciplinar del CSIC (PTI+) Transición Energética Sostenible + (PTI-TRANSENER+) como parte del programa del CSIC para el Plan de Recuperación Transformación y Resiliencia, financiado por el Mecanismo de Recuperación y Resiliencia de la Unión Europea, establecido por el Reglamento (UE) 2020/2094. Así como por MCIN/AEI/10.13039/501100011033 proyecto TED2021-129436B-C21.

Referencias

- [1] García-Pérez D., Alvarez-Galvan M.C., Capel-Sanchez M.C., Blanco-Brieva G., Morales-de la Rosa S., Campos-Martin J.M., Fierro J.L.G. *Catalysis Today* 2021, 367, 43–50.
- [2] Koninckx E., Mendes P.S.F., Joris W. Thybaut J.W., Broadbelt L.J. *Applied Catalysis A: General* 2021, 624, 118296.
- [3] García-Pérez D., Alvarez-Galvan M.C., Campos-Martin J.M., Fierro J.L.G. *Catalysts* 2021, 11, 88.
- [4] García-Pérez D., Lopez-Garcia A., Reñones P., Alvarez-Galvan M.C., Campos-Martin J.M. *Molecular Catalysis* 2022, 529, 11255.

CASCADE TRANSFORMATION OF ALDOHEXOSES INTO METHYL-KETOSIDES USING Al-Sn-USY ZEOLITES

M. El Tawil-Lucas, J.M. Jiménez-Martín, A. García, J. Moreno, J. Iglesias

Chemical & Environmental Engineering Group. URJC. C/ Tulipan S/N. Mostoles. 28933. Madrid. Spain.

miriam.eltawil@urjc.es

Introduction

The development of tin-functionalized zeolites is probably one of the most important breakthroughs in catalysis science applied to the isomerization of aldohexoses (ca. glucose to fructose), a highly interesting reaction in many fields, from food industry to the valorization of lignocellulose biomass. However, despite the high selectivity offered by zeolites like Sn- β , (1) this pathway is limited by the chemical equilibrium of the isomerization. Glycosidation of ketohexoses has revealed to be an excellent pathway to overcome the limitations of sugar isomerization, as the evolving ketoses can be reacted with a short chain alcohol, thus preventing the reverse transformation and yielding high quantities of ketoses. This cascade transformation requires bifunctional catalysts bearing both Lewis and Brønsted acid sites to drive, respectively, the isomerization of aldoses and the glycosidation of ketoses. Within this contribution we present the preparation and use of Sn-Al-USY zeolites as efficient bifunctional catalysts in the transformation of two widely available aldohexoses: glucose, the most abundant monosaccharide in terrestrial plants, and galactose, which is more abundant in aquatic plants.

Experimental

Sn-Al-USY zeolites were prepared by postsynthetic metalation (2) using a commercial USY zeolite (Zeolyst CV712). In a typical preparation, USY was suspended in an aqueous solution of HNO_3 ($12 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) for a certain time period, to dealuminate the zeolite and create framework vacancies to graft tin species. Varying the intensity of the dealumination step allowed for controlling the leaching of framework Al species. SnCl_4 was used as tin source and triethylamine as grafting catalyst, performing the post-synthetic metalation in methylene dichloride. Catalysts were calcined in static air at 550°C . Catalytic tests were performed in batch reactors treating methanolic solutions of glucose and galactose (3wt%) in the presence of Sn-Al-USY zeolites at 120°C for 1 h. The analysis of the reaction media was performed by gas chromatography after convenient derivatization of sugars with BSTFA/TMCS. (3) Figure 1 depicts the results of the conversion of glucose and galactose in the presence of Sn-Al-USY zeolites bearing different Sn/Al ratios.

Results & Discussion

Sn-Al-USY zeolites were prepared with different aluminum contents, due to the control of the dealumination step carried out by acid leaching in HNO_3 concentrated solutions. To those materials varying amounts of Sn (1.3-1.8wt%) were grafted aiming to control the Lewis to Brønsted acid sites (L/B) through the control of Sn and (intraframework) Al sites. Characterization results (not shown) evidenced the preservation of the FAU structure and most of the starting porosity of the parent material, as determined from XRD and Ar adsorption experiments. Figure 1 depicts the results achieved in the cascade transformation –isomerisation and glycosidation– of glucose and galactose (graph in right) to methyl ketosides –methyl fructoside and tagatoside– performed in the presence of Sn-functionalized USY zeolites bearing different Sn/Al ratios. Parent USY-H zeolite (Zeolyst CV712) which contains both Lewis (extra-framework aluminum, EFAL) and Brønsted (framework aluminum, FAL) acid sites, is active in the conversion of glucose to methyl fructoside, providing yields towards the target product around 70% after just 1h of reaction. However,

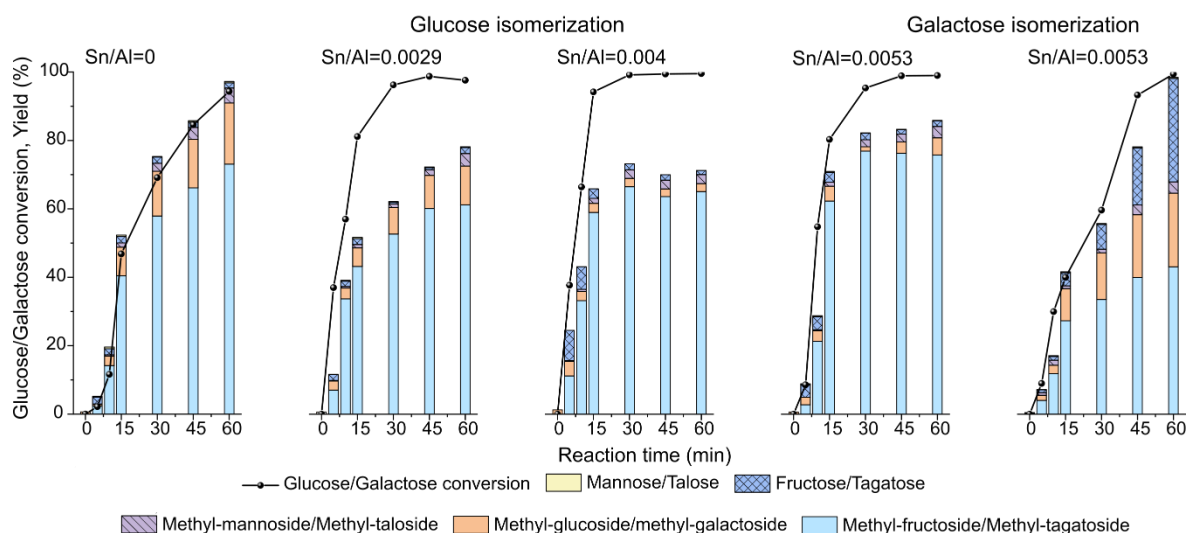


Figure 1: Transformation of aldohexoses into methyl ketoxides over Al-Sn-USY zeolites. Reaction conditions: T 120°C; Initial substrate concentration 3wt%; Catalyst loading 1.5 wt%;

selectivity for methyl fructoside was quite low in the presence of USY-H due to the formation of methyl glucoside (product yield of 20%), due to the direct glycosidation of the starting substrate, instead of the evolving ketose after isomerisation. This result suggests the isomerization step is slower than the glycosidation of sugars, and thus, diminishing the amount of Brønsted acid sites in favor of Lewis functionalities, should provide higher amounts of methyl fructoside. Synthesis of Sn-Al-USY zeolites aims to obtain a bifunctional catalysts with an equilibrium between Lewis and Brønsted acid sites, allowing for a maximization of methyl fructoside production (76% yield). Results from the catalytic tests conducted in the presence of tin-functionalized zeolites show that substitution of the EFAL species with Sn sites results in much more active catalysts with higher Lewis acidity, capable of promoting cascade transformations much more rapidly than parent USY-H, favouring isomerisation to fructose and subsequent glycosidation to methyl fructoside. In addition, undesirable side reactions such as epimerisation or glycosidation of aldohexoses, are significantly reduced by substituting EFAL for Sn as Lewis acid sites. This could be probably caused by the higher activity of tin as Lewis acid site, as compared to EFAL, which boost the isomerization rate of the starting aldohexoses.

The versatility of the studied transformation (cascade isomerization and glycosidation) has been assessed by treating galactose, a quite plentiful aldohexose in aquatic plants, in the presence of Sn-Al-USY zeolite. The conversion of galactose yields higher quantities of free tagatose and a lower yields of methyl-tagatose as compared to the results achieved from glucose as substrate. This is in agreement with the results on the direct isomerization of galactose, which evidences the easiness of the isomerization of galactose as compared to glucose. However, the studied cascade transformation provides a combined yield between tagatose and methyl tagatoside of 73%.

References

- [1] M. Moliner et al., *Proc. Nat. Ac. Sci.*, 2010, 107(14), 6164-6168
- [2] J.M. Jimenez-Martin et al., *ACS Sust. Chem. Eng.* 2022, 10, 8885-8896
- [3] C. Schummer et al., *Talanta*. 2009, 77(4), 1473-1482

Acknowledgements

This project has received funding from the Bio Based Industries Joint Undertaking (JU) under the European Union's Horizon 2020 research and innovation program under grant agreement No 101023202, and from the Spanish Ministry of Science and Innovation through Cat4BioMon project (PID2021-122736OB-C44).

OXIDACIÓN SELECTIVA DE ETANOL EMPLEANDO ARCILLAS NATURALES FUNCIONALIZADAS CON Ti y V

E. V. Sabre^{1,2}, S. G. Casuscelli¹, A. L. Cánepa¹, V. Cortés Corberán²

¹ *Centro de Investigación y Tecnología Química (CITEQ-UTN-CONICET), Facultad Regional Córdoba, Maestro López esq. Cruz Roja Argentina, 5000 Córdoba, Argentina.*

² *Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (ICP), CSIC, Marie Curie 2, 28049 Madrid, España. vcortes@icp.csic.es*

La oxidación selectiva del etanol (EtOH) a acetaldehído (AcH) reviste interés en la industria química ya que el AcH puede emplearse como solvente y como intermediario para la síntesis de una amplia gama de compuestos orgánicos, que incluyen ácido acético, anhídrido acético, alquilaminas y piridina, entre otros. La clave para esta oxidación selectiva se basa en el desarrollo de catalizadores eficientes y selectivos, como los de óxido de vanadio soportados, cuyas propiedades son altamente dependientes del soporte usado. Las arcillas naturales modificadas pueden ser una alternativa sostenible como soportes catalíticos gracias a su bajo costo y abundancia natural. La inserción de grandes moléculas en su espacio interlamilar, que actúan como pilares, permite que sus láminas se separen generando materiales porosos con alta superficie específica. La actividad catalítica de estos materiales pilareados (PILC) puede estar intrínsecamente asociada con los óxidos metálicos que forman los pilares y/o las especies activas incorporadas tras su síntesis. En este trabajo se sintetizaron catalizadores a partir de arcillas naturales, que se purificaron e intercambiaron con Na⁺ (Na-mont), y se modificaron mediante pilareado con Ti (Ti-PILC). Diferentes contenidos de vanadio (0,5-2 % p/p V/soporte) se agregaron a Ti-PILC mediante impregnación húmeda para obtener los catalizadores para oxidación selectiva de EtOH en fase gaseosa usando O₂ como oxidante.

Resultados y discusión

El difractograma de Na-mont a bajo ángulo (Fig. 1, recuadro) mostró una reflexión en $2\theta \approx 7,2^\circ$, asignada al espaciado basal ($d_{001} = 12,27 \text{ \AA}$), que se desplazó a un valor de 2θ menor para Ti-PILC, lo que indica una mayor distancia entre capas como resultado del pilareado. No obstante, este aumento significativo del d_{001} también podría asociarse a la delaminación o pérdida de regularidad en la estructura de la arcilla. Para los materiales pilareados se observa la presencia de la fase anatasa del TiO₂ (Fig. 1). Para los materiales que contienen V no se observa dicha reflexión (001), indicando cambios en el orden estructural del Ti-PILC tras el proceso de impregnación húmeda (agitación vigorosa de Ti-PILC en solución de V, secado y calcinación), ni se observa la reflexión característica de la fase V₂O₅.

Además, los materiales pilareados presentaron mayores áreas específicas (A_{BET} , Tabla 1) que el material de partida Na-mont (31 m²/g), indicando que la formación de pilares contribuye a generar micro y mesoporos en la estructura de la arcilla (Tabla 1). El A_{BET} disminuye con el aumento del contenido de V en los catalizadores, probablemente debido al bloqueo de los microporos por las especies de este metal. Los espectros de XPS de los catalizadores con un contenido de V > 0,75 % p/p evidenciaron la presencia de especies V⁵⁺ y V⁴⁺, con una razón V⁵⁺/V⁴⁺ > 1 en todos los casos.

Todos los catalizadores fueron activos para la oxidación de EtOH, cuya conversión aumentó con el aumento de la temperatura de reacción y el contenido de V del catalizador. Así, para 2% V/Ti-PILC a 350 °C se obtuvo una conversión de EtOH del 87 %, con una selectividad a AcH del 82 %.

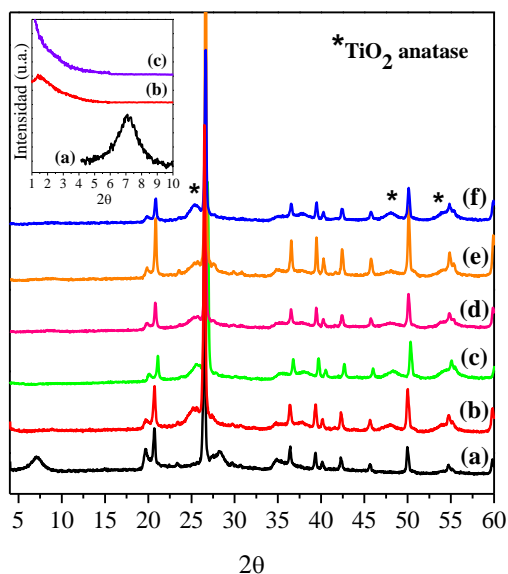


Figura 1. Patrones de DRX: (a) Na-mont, (b) Ti-PILC, (c) 0,5% V/Ti-PILC, (d) 0,75% V/Ti-PILC, (e) 1% V/Ti-PILC, (c) 2% V/Ti-PILC. Patrones DRX a bajo ángulo (recuadro): (a) Na-mont, (b) Ti-PILC, (c) V/Ti-PILC

Conclusiones

Se han sintetizado con éxito catalizadores de vanadio soportado a partir de arcillas naturales, con la ventaja de su bajo costo y amplia disponibilidad en la naturaleza. Estos materiales mantuvieron la estructura mesoporosa tras su pilareado y la adición de V, aunque su estructura laminar perdió regularidad. La ausencia de la fase V_2O_5 y los espectros XPS indican que los soportes Ti-PILC permiten una alta dispersión del V, lo que causa una alta eficiencia de los catalizadores V/Ti-PILC para la oxidación de EtOH con O_2 , con conversiones de hasta 87% y selectividad a AcH >80%. Estos resultados, comparables con los de otros catalizadores de V, apoyan la viabilidad de usar materiales más sostenibles para preparación de catalizadores eficientes en procesos de Química verde.

Agradecimientos

Se agradece a la Universidad Tecnológica Nacional, CONICET, el Ministerio de Educación (Argentina), Fundación Carolina (España) y el proyecto PID2021-128915NB-I00 del MICINN (España) por la financiación recibida.

Tabla 1. Características texturales de los catalizadores sintetizados

Catalizador	Área _{BET} (m ² /g)	Volumen de microporos (cm ³ /g)	Volumen de mesoporos (cm ³ /g)
Ti-PILC	183	0,054	0,096
0,5% V/Ti-PILC	132	0,025	0,128
0,75% V/Ti-PILC	128	0,017	0,117
1% V/Ti-PILC	94	0,015	0,108
2% V/Ti-PILC	85	0,012	0,127

Con el catalizador más activo, se estudió el efecto de la composición de alimentación a (Fig. 2). Se observó un comportamiento similar a 300 y 350 °C: la conversión de EtOH aumentó hasta una proporción $O_2/EtOH = 1$, pero su aumento posterior no evidenció cambios significativos. La selectividad a AcH (>85%) se mantuvo a 300 °C, pero decayó a 350 °C al aumentar la proporción $O_2/EtOH$.

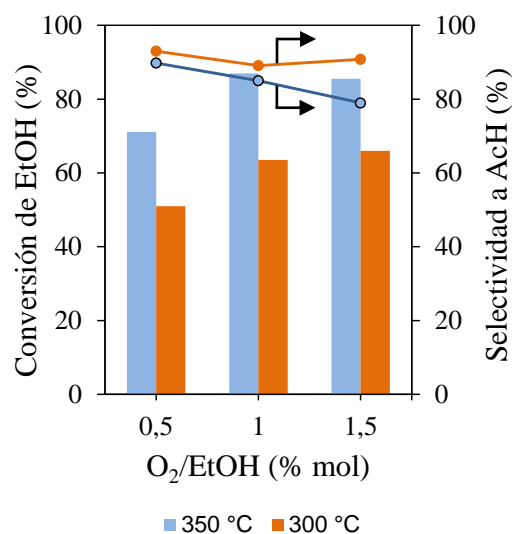


Figura 2. Efecto de la composición de la alimentación en la conversión de EtOH y selectividad a AcH usando 2% V/Ti-PILC.

CONVERSIÓN CATALÍTICA DE AZÚCARES A 5-HMF EMPLEANDO CATALIZADORES HETEROGENEOS EN EL SISTEMA ACETONA-AGUA

D.M. Sboiu, M.D. Márquez-Medina, M. Lara-Serrano, S. Morales-delaRosa, J. M. Campos-Martin

*Grupo de Energía y Química Sostenible (EQS), Instituto de Catálisis y Petroquímica, CSIC, c/Marie Curie, 2 Cantoblanco, 28049 Madrid, España
daniela.m.s@csic.es*

Introducción.

El 5-hidroximetilfurfural (5-HMF) es un compuesto que ha sido estudiado con gran interés en los últimos años. Este producto se puede utilizar para sintetizar una amplia gama de compuestos de interés comercial que actualmente se producen a partir de derivados del petróleo [1,2]. Por tanto, el desarrollo de sistemas catalíticos que permitan la transformación de azúcares en 5-HMF representa un avance técnico en el camino hacia el desarrollo de procesos para la transformación de biomasa en biocombustibles y bioproductos químicos [3]. El 5-HMF se obtiene a partir de la conversión de azúcares como la glucosa o la fructosa. Estos azúcares se pueden obtener a partir de la celulosa por hidrólisis, que es el biopolímero más abundante en la naturaleza. La obtención de 5-HMF a partir de glucosa implica 2 pasos, la isomerización de glucosa a fructosa y la deshidratación de fructosa a 5-HMF.

Metodología

Estas reacciones se estudiaron utilizando resinas de intercambio iónico con grupos sulfónicos (Amberlyst 70, Lewatit K2649 y Purolite CT275) y sílices funcionalizadas (ácido Si-Tósico y ácido Si-Propilsulfónico) como catalizadores heterogéneos y se determinó su actividad catalítica. Para llevar a cabo las reacciones se utilizó un reactor en flujo a presión de la marca Thales Nano (X-Cube) el cual permite trabajar con un flujo continuo de la mezcla de reacción que es impulsada por un sistema de bomba dual para optimizar las condiciones de reacción. Se prepararon soluciones en diferentes concentraciones, 1% en peso, 2,5% en peso y 5% en peso en una mezcla de acetona/agua 80:20 como solvente. Los experimentos se llevaron a cabo durante 6 horas a diferentes temperaturas de reacción y flujos según el azúcar empleado (rango 100 - 160°C, 0,1-0,6 ml/min) con una presión de 30 bar. Una vez optimizadas todas las condiciones, se realizó un estudio del comportamiento de los diferentes catalizadores heterogéneos en la obtención de 5-HMF.

Resultados y discusión.

La optimización de las condiciones de reacción con fructosa permite alcanzar valores muy altos de conversión y selectividad a 5-HMF, utilizando una solución de fructosa al 1% en peso a 110°C. Sin embargo, el estudio de diferentes catalizadores se realizó con una solución de fructosa al 2,5 % en peso y un caudal de 0,2 mL/min a 110 °C, en condiciones más desfavorables, para lograr una mejor comparación entre los catalizadores y estudiar su diferente comportamiento (Figura 1A). La reacción con glucosa requiere una temperatura de reacción más alta y los valores de selectividad a 5-HMF son más bajos, como se esperaba para un sistema ácido tipo Brønsted, usando una solución de glucosa al 1% en peso a 130 °C (Figura 1B). En todos los casos, los valores de conversión son más altos con las resinas de intercambio iónico que con sílices funcionalizadas, debido a la diferente cantidad de grupos ácidos. Por otro lado, se ha llevado a cabo el estudio del TOF y se ha observado que presenta valores más altos para los catalizadores basados en sílice, posiblemente porque la superficie

de sílice es más hidrófila y favorece la adsorción de azúcares, aumentando la velocidad de reacción. La combinación del solvente utilizado (80:20 acetona:agua) y catalizadores eficientes permite obtener valores de rendimiento de 5-HMF entre los más altos de los descritos en la bibliografía. Este procedimiento se puede aplicar a escala industrial porque es posible recuperar la acetona fácilmente por destilación dando una solución concentrada de producto.

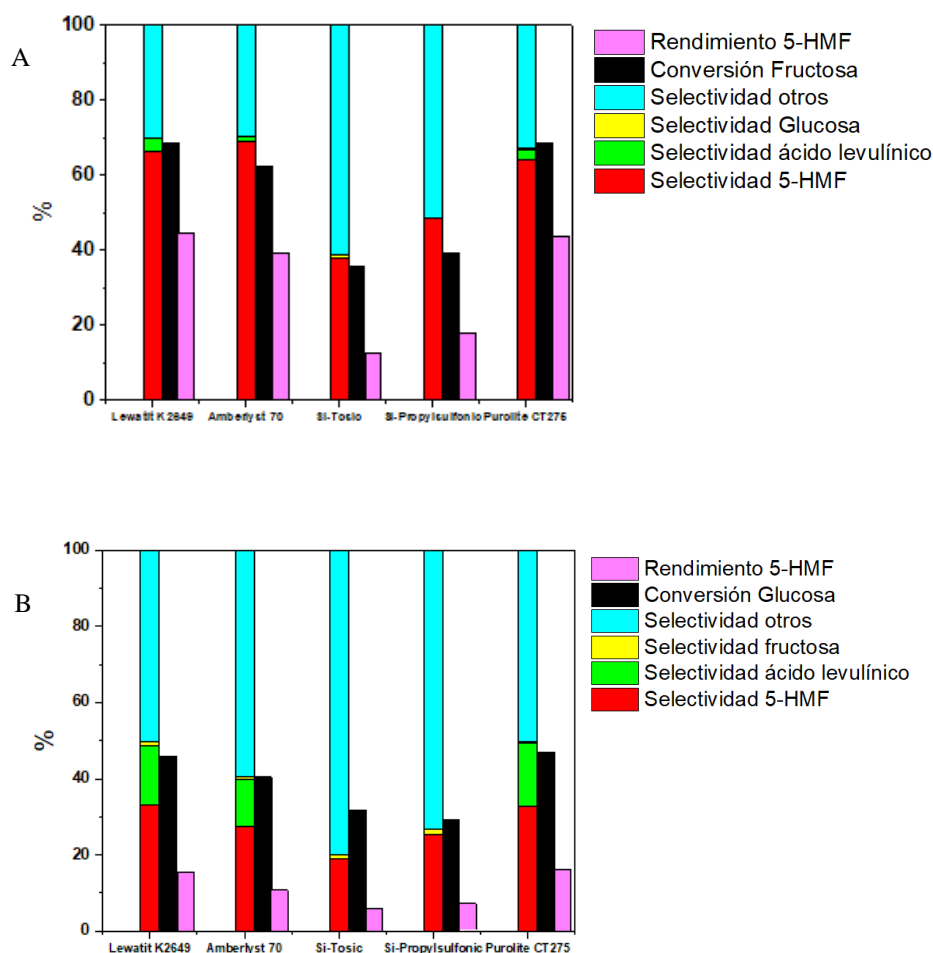


Figura 1. Valores medios de conversión de fructosa 2,5% en peso, selectividad y rendimiento de 5-HMF, glucosa y ácido levulínico a 110°C con un flujo de 0,2mL/min en acetona/agua (80:20) utilizando diferentes catalizadores (A), Valores medios de conversión de glucosa 1%, selectividad y rendimiento de 5-HMF, fructosa y ácido levulínico a 130°C con un flujo de 0,1mL/min en acetona/agua (80:20) utilizando diferentes catalizadores (B)

Referencias

- [1] I.K.M. Yu, D.C.W. Tsang, Conversion of biomass to hydroxymethylfurfural: A review of catalytic systems and underlying mechanisms, *Bioresour. Technol.* 238 (2017) 716–732. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.04.026>.
- [2] M. Lara-Serrano, S. Morales-delaRosa, J.M. Campos-Martin, V.K. Abdelkader-Fernández, L. Cunha-Silva, S.S. Balula, One-Pot Conversion of Glucose into 5-Hydroxymethylfurfural using MOFs and Brønsted-Acid Tandem Catalysts, *Adv. Sustain. Syst.* 6 (2022). <https://doi.org/10.1002/adsu.202100444>.
- [3] S. Caratzoulas, M.E. Davis, R.J. Gorte, R. Gounder, R.F. Lobo, V. Nikolakis, S.I. Sandler, M.A. Snyder, M. Tsapatsis, D.G. Vlachos, Challenges of and Insights into Acid-Catalyzed Transformations of Sugars, *J. Phys. Chem. C* 118 (2014) 22815–22833. <https://doi.org/10.1021/jp504358d>.

Índice de autores

Abdelkader Fernández, Victor Karim	222
Abellán, Gonzalo	448
Abouri, Mariyem	476
Aghabarari, Behzad	101
Agirre, Ion	381
Agostini, Giovanni	103, 197
Aguado-Deblas, Laura	264, 493
Aguilar, Luis F.	438
Aguilar, Silvio D.	133
Aguilar-Pliego, Julia	438
Aguinaco Martín, Almudena	260
Aguirreabal-Telleria, Iker	302
Aguirrezabal-Tellería, Iker	40
Agúndez, Javier	101, 342
Alba-Rubio, Ana	87
Alcacera, María Paz	137
Alcamí, Antonio	15, 444
Alcolea Coronel, Elisa	488
Alcolea Martín, Victor	15
Alconada, Kevin	246
Alemaný, Luis J.	5, 72, 224, 234, 298, 334, 373
	404
Almazán, F.	272
Alonso Fariñas, Bernabé	188
Alonso, C.	13
Alonso-Peñalva, Lydia	400
Alvarez, Sonia	483
Alves, Luís	238
Alvial-Olave, Daniel	404
Amaro Gahete, Juan	54, 170, 394, 396
Amodio, Lidia	84
Andrades, María	452
Andrés, Eva	369
Antón Davía, Cristina	346
Aoudjera, L.	76
Ara Bernad, Jesús	488
Aragüés-Aldea, Pablo	113, 208, 226
Aranzabal Maiztegi, Asier	70
Arias Ergueta, Pedro Luis	40, 302
Arias, Karen Sulay	379
Ariza Pérez, Alejandro	330, 385
Arribas Yuste, Esther	418
Arribas, María A.	141
Asif Nawaz, Muhammad	78

Atashi, Niloufar	238
Ayala-Cortés, Alejandro	56, 452
Ayastuy Arizti, Jose Luis	1, 206, 256, 446
Ayllón, Eric N.	141
Baccile, Niki	149
Bachiller Baeza, Belén	312
Bachir, Redouane	287, 426
Bacic, Matea	204
Badia, Jordi H	89
Baeza, José Alberto	30
Bahamonde, Ana	135
Bailón García, Esther	270, 365
Balestra, G.	454
Ballesteros Plata, Daniel	294, 454
Ballesteros, A.O.	13
Balloi, Valentina	281
Balu Balu, Alina Mariana	182
Balula, Salete	222
Barawi, Mariam	147
Barbero Ramírez, Miriam	308
Barranca, Alberto	40
Barredo, Asier	172
Barrio, Victoria Laura	246
Barrios, Andrea	139
Barroso Martín, Isabel	214, 294, 454
Barroso-Bogeat, Adrián	115
Bautista, Felipa M.	264, 493
Bayón, Alicia	392
Bazta, Otman	153
Bañares, Miguel Ángel	15, 444
Bedrane, Sumeya	287, 426
Belda Marco, Sergio	52, 176, 346
Belmonte, Manuel	252
Beloqui, Ana	332
Belova, Liubov	99
Beltrán Calvo, Sagrario	350
Beltrán Mir, Héctor	74
Benmebirouk-Pareja, Nadia	294
Berenguer López, José	105
Berenguer Murcia, Ángel	99
Bermejo López, Alejandro	127, 350
Berned-Samatán, Víctor	65
Bertran-Llorens, Salvador	9
Bilanin Artigado, Cristina	19
Bilbao, Ainhoa	166
Blanco Montilla, Ginesa	115, 119, 260, 326, 426
Blanco Ollero, Eduardo	260

Blanco, Rosa M.	17
Blay Roger, José Rubén	78
Blin, J.L.	76
Blázquez García, Gabriel	352, 408
Bobadilla, Luis F.	78, 220, 258, 464
Boronat, Mercedes	60
Botana Pedemonte, Francisco Javier	153
Botas, Juan Ángel	7, 240
Bouchabou, Meryem	52, 176
Boukha, Zouhair	127, 274
Boukoussa, Boudhjer	450
Bringué, Roger	89
Briones, Laura	7
Brocani Pasino, Stephanie Araceli	176
Brubach, Jean-Blaise	406
Bu, Enqi	95, 468
Bueno Ferrer, Juan	270
Bueno López, Agustín	105, 195, 270
Bueno, Ane	232
Busca, Guido	72
Caballero Martínez, Alfonso	76, 216, 288, 320
Caballero, Maria del Prado	387
Caballero, Miguel Ángel	166, 414
Cabrera, Paula	250
Calero de Hoces, Mónica	352, 408
Calvino Gámez, Jose Juan	80, 119, 153, 236, 260, 287, 326 406, 426, 430
Calvo, Luisa	30
Camacho Gil, Rocío	373
Campos Castellanos, Eduardo	160, 428
Campos Martín, José Miguel	3, 145, 222, 420, 495, 501
Canadell, Eloi	89
Candian Firmino Marcos, Francielle	87
Canle, Moisés	133, 307, 476
Cano Gómez, José Julián	214
Cantú González, Andrés	214
Capel Sánchez, María del Carmen	145
Cardona, Y.	129
Carozo, Ana María	434
Carrasco Ruiz, Sergio	363
Carrasco-Marín, Francisco	365
Carreras-Pallás, Beatriz	208
Carrero Montero, Jorge	254, 488
Carrillo, Alfonso Juan	155, 306
Carrillo, Cristobal	314
Carvajal, Joan Josep	422
Carvela Soler, Mireya	348

Casadó, Anna	422
Casas, Jose A.	46, 168, 252, 398
Castaño, Pedro	125
Castiglioni, Jorge	367
Castillo Rodríguez, Miguel	54, 394
Castoldi, Lidia	324
Castro Gutierrez, Jimena	149
Casuscelli, Sandra G.	499
Catalán Martínez, David	488
Caudillo-Flores, Uriel	48
Cauqui López, Miguel Ángel	26, 119, 153, 236, 260, 287, 326 402
Cavani, Fabrizio	454
Cazaña, Fernando	107, 192, 477
Cazorla Amorós, Diego	99, 242
Cañete, Sergio	357
Cebollada Borao, Jesús	101, 180, 490
Cecilia Buenestado, Juan Antonio	11, 38, 276, 294, 300, 454
Celzard, Alain	149
Cencerrero Fernández del Moral, Javier	151, 178
Centeno Gallego, Miguel Ángel	86, 107, 192, 220, 354, 389, 464
Cernicharo-Toledo, Francisco	162, 400
Cesteros, Yolanda	143, 422
Ceteroni, Ilaria	481
Chalán Merchán, Alba María	348
Chaos Hernandez, David	477
Chaparro Garnica, Jessica Alejandra	242
Chen, Xiaowei	95, 468
Chica, Antonio	44, 111, 254, 371, 390
Choya, Andoni	24, 190, 310
Chung, Sangho	201
Chávez Caiza, Jonny Cristobal	99
Climent, María José	292, 379
Coca Clemente, José Antonio	492
Coleman, Maria	87
Collado, Laura	147, 322
Collins, Sebastián	260
Colón Ibáñez, Gerardo	76, 216, 248, 320
Concepción Heydorn, Patricia	123, 186, 197, 304, 318, 338, 406
Conesa Alonso, José María	160, 428
Cordero, Tomás	9, 174, 250, 432
Cordoncillo Cordoncillo, Eloísa	74
Cored, Jorge	197
Corma, Avelino	36, 60, 292, 379, 406
Coronado Carneiro, Juan Manuel	61, 392
Coronas, Joaquín	65, 355
Cortés Corberán, Vicente	32, 283, 499
Cortés-Reyes, Marina	5, 72, 224, 234, 334, 373, 404

Cosano, Daniel	54, 340, 396, 448
Cruceira, Álvaro	344
Cueto, Jennifer	359
Cunha Silva, Luis	222
Cánepa, Analía L.	499
da Costa Barreiro, Irene	42
Da Costa-Serra, Javier Francisco	44, 254, 390
Da Silva, Elianny	383
Davó Quiñonero, Arantxa	105, 195, 270
De Arriba, Agustín	162, 186, 318
De Diego Gutiérrez, Jon Ander	274
De la Calle, Alberto	392
de la Fuente, María del Mar	139
de la Iglesia, Óscar	355
de la Osa Puebla, Ana Raquel	151, 178, 387
de La Peña O'Shea, Víctor Antonio	147, 322
de la Serna, Ramón	184
De La Torre Larrañaga, Unai	127, 274
de Los Ríos, Christian	135
De Los Santos, Carolina	367
de Lucas-Consuegra, Antonio	151, 178, 244, 387
de Mateo, Manuel	139
de Miguel, Gustavo	54
De Rivas, Beatriz	24, 190, 310, 472
Dejoz, Ana	186, 318
del Río Rodríguez, Jose Luis	436
Delgado, Jose Javier	125
Delgado, Juan José	95, 468
Desmet, T.	13
Deuss, Peter	9
Deza Martí, Elizabeth	412
Di Benedetto, Natasha	367
Di Stasi, Christian	452
Diaz Perez, Manuel Antonio	281
Diaz, Eva	58
Diaz, Paula	440
Diaz, Urbano	278
Dib, Nihel	287, 426
Diego, Aranda	342
Domine, Marcelo	162, 400
Dominguez, Vanesa	298
Domínguez, María Isabel	86, 107, 354, 389
dos Santos Veiga, Emerson Luiz	74
Duran Uribe, Edgar Stiven	97, 285
Durán, Desirée	375, 377
Durán, Paúl	113, 208, 226
Díaz Verde, Álvaro	74

Díaz, Ana	344
Díaz, Elisa	240
Díaz, Isabel	17
Díaz-Herrezuelo, Irene	252
Díaz-Jiménez, Àlex	203
Díez, David	375, 377
Echarte, Amaya	272
El Tawil Lucas, Miriam	497
Elmouwahidi, Abdelhakim	365
Es Sih, Salima	276
Escamilla-Mejía, Juan Carlos	50, 330
Escola, Jose María	7, 470
Escudero, Carlos	115
Esquivel Merino, Dolores	54, 170, 262, 340, 394, 396
Essounani-Mérida, Sofía	5, 234, 404
Esteban, Cristina	278
Estrada, Marta	340
Estévez, Rafael	34, 50, 82, 264, 385, 434, 458 493
Faba, Laura	357
Fairén Jiménez, David	105, 195
Fajardo Puerto, Edgar	365
Faraldos, Marisol	412
Fernández-García, Marcos	48
Ferrando-Soria, J.	19
Ferrer, Manuel	412
Fierro, Vanessa	149
Finocchio, Elisabetta	72
Fité, Carles	89
Flores-Escamilla, Gerardo Antonio	214
Franco-Duro, Francisco	276
Francés Pérez, Victoria de Los Ángeles	290
Francés, Eva	113, 208, 226
Fresno, Fernando	61
Fuentes-Moyado, Sergio	48
Gallego García, Daniel	1, 446
Gallego, Mario	60
Gamez Lopez, Antonio Juan	153
Gandarias, Iñaki	40, 172, 232, 381
Gandía, Luis M.	272
Garcia Ortiz, Jose Hermenegildo	153
Garcia Sanchez, Alicia	91
Garcia, Alba	147
Garcia, Alicia	497
Garcia, Misael	438

García-Costa, Alicia L.	46, 168
García Castej, Mayte	15, 444
García Cuenca, Amalia	460
García Dalí, Sergio	149
García Díaz, Adrián	199
García García, Avelina	26, 324, 460
García Gómez, Hermenegildo	348
García Pawelec, Bárbara	63
García Pérez, Diana	145, 495
García Sánchez, Yusbeli Cathaysa	416
García, Adrián	318, 383
García, Francisco Javier	137
García-Mateos, Francisco J.	250
García-Rojas, Elena	23
García-Rollán, Miguel	9
García-Sancho, Cristina	38, 276, 300, 361
Garrido Schaeffer, Alberto	412
Gascó Guerrero, Antonio María	135
Gascón, Jorge	28, 103, 125
Gatica Casas, Jose Manuel	153, 344, 367
Ghose, Krishna	392
Gil Gavilán, Dolores Gema	54, 394, 396
Gil Rostra, Jorge	244
Gil, Antonio	129
Gil-Barbarin, Amaya	472
Gilarranz, Miguel Ángel	30
Gogar, Ravikumar	87
Goma Jiménez, Daniel	26, 115, 119, 236, 260, 326, 402
Gomez, Miguel	147
Gonzalez Rovira, Leandro	153
González Alfonso, José Luis	13
González Marcos, José Antonio	67, 230
González Marcos, María Pilar	70, 228
González Martín, Miguel	477
González Moreno, Marina	361
González Velasco, Juan Ramón	67, 70, 127, 228, 230, 274, 350
González, Maria Dolores	422
González-Tejero, Marcos	248
Granados, Judith	143
Grande Casas, Marisol	438, 450
Grasa Adiego, Gemma	416
Guerrero Pérez, María Olga	214
Guerrero-Ruiz, Antonio	160, 428
Guillén Bas, Esteban	105, 195, 270
Gutierrez Tarrío, Silvia	436
Gutiérrez Ortiz, Miguel Ángel	1, 206, 256, 446
Gutiérrez-Ortiz, Jose Ignacio	24, 190, 310, 472
Gándara Barragán, Felipe	312

Gándara Loe, Jesús	121
Gómez Acosta, Daviel	123
Gómez Alonso, Laura	109
Gómez Bernabéu, Paula	195
Gómez Bravo, Elena	67
Gómez López, Alicia	15, 444
Gómez Sacedón, Celia	244
Gómez Villegas, Katia de Jesús	195
Gómez-Hortigüela, Luis	184
Gómez-Pozuelo, Gema	7
Habas, Susan	145
Hahn, Vanesa A.	168
Hamriti, Mohamed	288
Han, Y.	95
Handy, Brent	214
Heeres, Hero	9
Henao, Wilson	103
Heras, Francisco	30
Herguido, Javier	113, 208, 226, 474
Hermosilla, Daphne	135
Hernando, Héctor	84, 359
Hernández Garrido, Juan Carlos	153, 287, 296
Herrera Delgado, M. Concepción	5, 72, 224, 234, 298, 312, 334 373, 404
Herrera Tarazón, Óscar R.	328
Herrera, Facundo	115
Herrera-Beurnio, María del Carmen	34, 330, 434, 458
Herrero Pizarro, Alejandro	322
Herráez Santos, Lucía	26
Hidalgo, D.	375
Hidalgo-Carrillo, Jesús	34, 50, 82, 330, 385, 434, 458
Holgado Vázquez, Juan Pedro	288, 320
Homs, Narcis	164, 186, 336
Huerta Muñoz, Jorge Guillermo	214
Hungría, Ana Belén	80, 236, 306, 430
Hurtado, Beatriz	379
Ibañez, Julen	190
Iborra, Montserrat	89
Iborra, Sara	292, 379
Iglesias Juez, Ana	61
Iglesias Morán, Jose	91, 462, 497
Illera Gigante, Alba Esther	350
Illán Gómez, María José	74, 456
Imizcoz, M.	272
Infantes-Molina, Antonia	294, 454
Iriarte Velasco, Unai	1, 206, 256, 446

Iriondo, Aitziber	440
Ivanova, Svetlana	86, 107, 354, 389
Izquierdo, Maria T.	149
Jerez, Sara	156
Jimenez, Romel	123
Jiménez Gómez, Daniel	61
Jiménez Martín, José Manuel	91, 462, 497
Jiménez Reina, Gabriel	242
Jiménez Sanchidrián, César	54, 170, 340, 394, 396
Jiménez-Barbero, J.	13
Jiménez-Bautista, Karla	135
Jiménez-Benítez, Antonio Jesús	430
Jiménez-Borja, Carmen	254, 390, 488
Jiménez-Fernández, Silvia	392
Justicia, Jessica	30
Kalidindi, Subhash	87
Karelovic, Alejandro	123
Khannyra, Souad	119, 260, 326
Kim, Jonglack	117
Korili, S.A.	129
Kozak, Christopher M.	228
Kubacka, Anna	48
Kumar Gadde, Sathish	125
Kumar Velisoju, Vijay	125
Lacroix, Bertrand	220
Lafuente, M.	272
Lajaunie, Luc Cyrille Jacques	296
Lao, Ángela	137
Lara Serrano, Marta	222, 501
Larina, Olga V.	188
Larrubia, M. Ángeles	5, 72, 224, 234, 298, 334, 373 404
Laserna Esteban, Nora	488
Lasobras, J.	474, 479
Latorre Sierra, Nieves	107, 477
Latorre Valverde, Laura	424
Lebeau, B.	76
Len, Thomas	182
Leo, Pedro	23
Leyva Pérez, Antonio	19, 204, 486
Li, Teng	201
Lietti, Luca	324
Lillo Ródenas, María Ángeles	52, 176, 346, 410
Linares Serrano, María	91, 240
Liras, Marta	147, 322

Liu, Lichen	197
Liuzzi, Dalia	212, 420
Llanos Fdz-Valmayor, Paula	15, 444
Lloreda Jurado, Pedro Javier	244
Llorente Conde, Galder	446
Llorente, Alberto	46
Lopez Castro, Juan De Dios	153
Lopez, Denis	440
Lopez, Julio	84
Lopez, Raquel	483
Lopez-Fonseca, Ruben	24, 190, 310, 472
Lopez-Haro, Miguel	406
Lousada Patricio, Miguel	99
Lozano Castelló, Dolores	105, 195, 270
Lumbreras Teijeiro, Alejandro	204
Luna Aguilera, Manuel	344
Luna, Diego	493
Luque Álvarez de Sotomayor, Rafael	21, 182, 279
Luque-Álvarez, Ligia A.	220, 464
Lázaro Elorri, María Jesús	180
Lázaro Ronco, Noelia	21, 279
López de Los Ríos, Jaime	56
López Fernández, Ester	244
López Gallego, Jorge	210
López Granados, Manuel	87, 91, 158, 266, 290, 462
López Luque, Iván	117
López Nieto, José Manuel	162, 186, 304, 318, 338, 454
López Tenllado, Francisco J.	330
López-Cartes, Carlos	95, 468
López-García, Andrés	155, 306
López-Haro, Miguel	430
López-Tenllado, Francisco J.	34, 50, 82, 264, 385, 434, 458
	493
Machado-Silva, Raul Bruno	111
Maderuelo Solera, Rocío	300
Madrid-Salvador, Maria	264
Maireles Torres, Pedro	11, 38, 276, 290, 300, 361
Malato, Sixto	194
Maldonado-Hódar, Francisco J.	131, 218, 308, 466
Mallada, Reyes	166, 192, 314, 414
Malpartida García, Irene	11, 182
Manjón-Sanz, Alicia	17
Manzorro, Ramón	80, 236, 430
Marin, Zenydia	307, 476
Marinas, Alberto	34, 50, 82, 330, 385, 434, 458
Mariscal López, Rafael	158, 266, 290, 462
Mariño, Fernando	224

Marqueses, José	430
Martin-Diaconescu, Vlad	406
Martos, Carmen	23
Martí Torres, Karen	328
Martín Alonso, David	158, 266, 290, 462
Martín Espejo, Juan Luis	121
Martín Lara, M. Ángeles	352, 408
Martín Martín, Juan Alberto	70
Martín Neri, Miguel Angel	396
Martín Perales, Ana Isabel	182
Martín Rengel, Antonio	418
Martín, Celia	398
Martín, David	192
Martín, Rocío	15, 444
Martín-Gómez, Juan	34, 50, 82, 330, 385, 434, 458
Martínez Arias, Arturo	32, 80, 236, 283
Martínez Berges, Isabel	109, 416
Martínez Fuentes, Jose C.	270
Martínez Gómez, Carlos	312
Martínez Gómez-Aldaraví, Adrián	36
Martínez Huerta, María Victoria	101, 180, 490
Martínez López, Iván	105, 195, 270
Martínez Munuera, Juan Carlos	324
Martínez Salazar, Irene	266, 462
Martínez Tejada, Marcela	86, 354
Martínez Triguero, Joaquín	304, 328, 338, 371
Martínez Udaondo, Ana	210
Martínez, Agustín	141, 268
Martínez, Cristina	36
Martínez, Leidy Marcela	107
Martínez-Izquierdo, Lidia	65
Martínez-López, J	95
Martínez-Monje, Maria Elena	481
Marugán, Javier	240
Marín González, Pablo	199
Mateos, María José	137
Mayoral, Álvaro	342
Medina Olivera, Antonio Jesús	296
Mekki Mekki, Imene	460
Mekki, Amel	450
Melero Hernández, Juan Antonio	156, 418
Melgosa Gómez, Rodrigo	350
Mendes, Adelio	238
Menendez, Miguel	474, 479
Merayo, Noemí	135
Mercader, Víctor	113, 208, 226
Merkouri, Loukia Pantzechroula	121
Mesas Manzano, Daniel	348

Michelin, L.	76
Midón, Javier	166, 414
Millán Ordóñez, Elena	63
Mingueza Verdejo, Paloma	486
Mino, Lorenzo	164
Miralles-Martínez, Alvaro	254
Missyul, Alexander	406
Molina Esquinas, María Asunción	17
Molina Nogal, Laura	392
Molina, Raúl	240
Molina, Álvaro	119, 260, 326
Molina-Ramírez, Sergio	5, 72, 224, 234, 334, 373, 404
Moliner, Manuel	36
Mon Conejero, Marta	19
Monreal-Corona, Roger	203
Montaña, Maia	91, 454
Montes Jiménez, Vicente	210
Montes Monroy, Jose Manuel	236
Monzón, Antonio	107, 192, 477
Mora, Carmen	80, 236
Morales de la Rosa, Silvia	222, 495, 501
Morales Sánchez, Gabriel	156, 418
Morales, María V.	160, 428
Morales-Torres, Sergio	131, 218, 308, 466
Moreira-Mendoza, Carlos A.	5, 234, 373
Moreno Mazuecos, Rafael	352
Moreno Torralbo, Beatriz María	304, 338
Moreno Tost, Ramón	11, 38, 276, 300, 361
Moreno, Inés	359
Moreno, Jovita	497
Moriana Herraiz, Carlos	292
Mosquera, María Jesús	344
Mota Toledo, Noelia	63
Motta Meira, Debora	260
Muelas-Ramos, Virginia	135
Murcia Caracena, María	26
Murciano, Raúl	268
Murillo Villuendas, Ramón	109
Murillo, Beatriz	355
Muñoz Batista, Mario Jesús	352, 408
Márquez Medina, María Dolores	501
Márquez-Álvarez, Carlos	184, 342, 438, 450
Mérida Robles, Josefa María	300, 361
Narciso, Javier	125, 442
Narros, Adolfo	139
Navarro Núñez, María Ángeles	262, 340, 396
Navarro Yerga, Rufino	63

Navarro, Juan Carlos	201
Navarro, Marina	252
Navarro, Marta	65, 355
Navarro-Laboulais, Javier	44
Navlani García, Miriam	99, 242
Nawel, Ghezali	456
Nieto Prado, Ana	254, 488
Nieto-Márquez, Antonio	139
Nimax, Patrick	302
Nuez Escalante, Rafael	119, 260, 326
Núñez-Carballo, Ana	220
Ocon, Pilar	492
Odrizola, José Antonio	78, 121, 220, 258, 363, 464
Oestreicher, Victor	448
Ofole, Nkem	87
Oliver Meseguer, Judit	19, 204, 486
Omodolor, Ibeh	87
Onrubia-Calvo, Jon Ander	230
Ontoria-Jiménez, Aitor	332
Orcajo, Gisela	23
Ordóñez, Salvador	58, 199, 357
Orfila, María	240
Orozco-Saumell, Ana	91, 290, 462
Ortega Redondo, Cristina	101
Ortega, Maray	123
Ortuño, Manuel A.	40
Ould-Chikh, Samy	103
Oña Burgos, Pascual	436
Pagano, Maurizio	359
Pajares, Arturo	336
Palazzolo, Martín	9
Palomares Ferrando, Adrià	238
Palomares, A. Eduardo	316
Palomo, Jose	250
Pan, Huiyan	95, 468
Paniagua Martín, Marta	156, 418
Pardo, E.	19
Paris, Cecilia	36
Parrilla Lahoz, Silvia	363
Pastor Pérez, Laura	121, 220, 258, 363
Pastrana-Martínez, Luisa M.	131, 218, 308, 466
Paucar-Sánchez, Marco F.	408
Peinado Cebrián, Cristina	3, 212, 420
Pellegrin, Eric	115
Pellegrino, Francesco	164
Pellejero, Ismael	272, 332

Peláez, Raquel	369
Penche, Guillermo	228
Penkova, Anna	363
Peral, Angel	7
Pereda-Ayo, Beñat	67, 230
Perez Merchan, Antonio Manuel	11
Perez-Dieste, Virginia	406
Perry, Jonathan	392
Peréz, Iñigo	468
Peña Fernández-Pacheco, Sofía	390
Peña, José Ángel	113, 208, 226
Pichler, Christian M	262
Piera, Elena	414
Pina, Maria Pilar	314
Pineda Pineda, Antonio	21, 279
Pinilla, José Luis	56, 452
Pintado Caña, José María	115, 119, 402
Pinzon Garcia, Marina	387
Pizarro, Patricia	84, 470
Pla-Quintana, Anna	203
Platero Moreno, Francisco Jesús	76, 216, 320
Plou Gasca, Francisco José	13
Plá-Hernández, Adrián	316
Poater, Albert	69, 203
Poggio-Fraccari, Eduardo	224
Pons Grau, Vicent	328
Portugau, Patrice	367
Posada Pérez, Sergio	69
Poveda, A.	13
Prieto, Gonzalo	93, 103, 117, 238, 369, 424, 481
Pulido Almagro, José Antonio	158
Puértolas Lacambra, Begoña	42
Pájaro Ávila, Karen Cecilia	32, 283
Pérez Cadenas, Agustín F.	365
Pérez Losada, María	82
Pérez Muñoz, Antonio	352, 408
Pérez Omil, José Antonio	80, 236
Pérez Pariente, Joaquín	184, 342, 450
Pérez, Alejandro	240
Pérez, Joaquin Javier	166
Pérez-Molina, Álvaro	131, 308
Pérez-Poyatos, Lorena T.	218
Pérez-Sagasti, Juan José	115
Quilis Romero, Carlos	63
Quintana González, Juan José	296
Quintanilla, Asunción	252, 398
Quintanilla, Bryam	314

Quílez Bermejo, Javier	149
R. Ramos, Daniel	133
Ramos Fernández, Enrique Vicente	97, 125, 285, 442
Ramírez de la Piscina, Pilar	164, 186, 336
Ramírez Reina, Tomás	78, 121, 258, 363
Ramírez, Eliana	89
Rapado-Gallego, Pablo	58
Rellán-Piñeiro, Marcos	40
Remiro Buenamañana, Sonia	488
Rendón-Patiño, Alejandra	125
Rensch, Jaro Richard	466
Represa, Álvaro	306
Requies, Jesús M.	172, 232, 440
Retuerto Millán, María	484, 492
Rey, Fernando	316
Reynoso Estevez, Alberto Jose	206
Reñones Brasa, Patricia	3, 420, 495
Ribota Pelaez, Maria	389
Rielves, Adrián	93, 369
Rivas Murias, Beatriz	42
Rivas-Márquez, Nerea	174
Rocha Antezana, Fabiana	484
Rodríguez Cano, Miguel Ángel	432
Rodríguez Carballo, Gabriela	38, 361
Rodríguez Castellón, Enrique	214, 294, 454
Rodríguez Chaparro, Jorge	346
Rodríguez García, Isabel	484
Rodríguez González-Elipe, Agustín	244
Rodríguez Gómez, Alberto	103, 424
Rodríguez López, David	492
Rodríguez Pintor, Verónica	244
Rodríguez Solís, Rafael	352, 408
Rodríguez, R.	272
Rodríguez-Izquierdo, J.M.	95
Rodríguez-Mirasol, José	9, 174, 250, 432
Rodríguez-Ramos, Inmaculada	428
Roglans, Anna	203
Rojas Luna, Raúl	170, 394, 396
Rojas, Sergio	3, 212, 420, 484, 492
Romay, María	470
Romeo, Eva	107, 192, 477
Romero Reyes, Antonio Ángel	21
Romero, Amaya	151, 178, 387
Romero-Salguero, Francisco José	54, 170, 262, 340, 394, 396
Román Martínez, María del Carmen	52, 176, 346, 410
Ronda Leal, Marina	21, 279
Rosas, Juana María	9, 174, 250, 432

Roy, Pascale	406
Roy, Souvik	262
Rubio, César	355
Rueda, Angie Carolyne	143
Rueping, Magnus	125
Ruiz Arrebola, José Rafael	54, 170, 340, 394, 396, 448
Ruiz Bernal, Zaira	410
Ruiz-Aguirre, Alba	194, 248
Ruiz-Gutiérrez, A.	479
Ruiz-Martínez, Javier	201
Ruiz-Rosas, Ramiro	9, 174, 250, 432
Ríos Ruiz, David	490
Ródenas, Tania	93
Sabre, Ema V.	499
Saez Marhuenda, Alejandro	346
Sain, Sunanda	262
Salas, J.J.	298
Salgueiriño, Veronica	42
Salvatierra, Mishell	135
San Jose, Maria J	483
Sanchez-Tovar, Rita	197
Sanchis, Rut	318
Santaballa, Arturo	133
Santos López, Iván Alonso	214
Santos, José Luis	28, 363
Sanz Diez, Maria Teresa	350
Sanz, Oihane	332
Sanz, Raúl	240
Sastre, Enrique	17, 438, 450
Sboiu, Daniela Mihaela	501
Sebastián del Río, David	180
Seijas, Alvaro	448
Sepúlveda Escribano, Antonio	97, 285
Serra, José Manuel	155, 306, 488
Serrano Jiménez, Jesús	151, 178, 244
Serrano Lotina, Ana	15, 61, 444
Serrano Ruiz, Juan Carlos	281
Serrano, David	7, 84, 359, 470
Shen, X.	474
Simonelli, Laura	406
Slimani Tlemcani, Saad	307
Soler, Jaime	474
Soloviev, Sergiy O.	188
Solsona, Benjamín	186, 197, 318, 383
Solà, Miquel	69
Soria, Manuel	137
Soriano Rodríguez, Jose	197

Soto, Rodrigo	89
Souza, Adriana	84
Suelves, Isabel	56, 452
Suescun, Leopoldo	367
Suffo Pino, Miguel	402
Sulay, Karen S.	292
Sung, Ron	296
Suárez, Silvia	137
Sánchez Paredes, Paula	151, 178, 387
Sánchez Pulido, Diego	385
Sánchez, Benigno	137
Sánchez, Ginebra	318, 383
Sánchez-Lújan, Jose	390
Sánchez-Sánchez, Manuel	17, 450
Sánchez-Tovar, Rita	318
Tabanelli, Tommaso	454
Tabet Zatla, Chaima Zoulikha	287, 426
Tapiador, Jesús	23
Tarifa, Pilar	107, 192
Tejero, Javier	89
Tiburcio, E.	19
Todorova, S. Zh.	76
Torres Gómez-Calcerrada, María José	348
Torres Sempere, Guillermo	258
Torres, Daniel	56, 452
Torres, María	30
Torres-Olea, Benjamin	38
Trasobares, Susana	236
Tébar Soler, Carmen	406
Téllez, Carlos	65, 355
Ubiparip, Z.	13
Unanue, Leire	332
Urbano, Francisco J.	34, 50, 82, 330, 385, 434, 458
Uricochea Narváez, Natalia Alejandra	156
Urueña, Ana	375, 377
Valdivieso Vera, Daniel Alejandro	214
Valencia, Susana	371
Valenzuela, Juan José	137
Valero Romero, María José	432
Valihura, Karina	188
Valls, María Inmaculada	306
Vaquero-Vílchez, Saloa	302
Vasile, Raluca Loredana	312
Vega, Gonzalo	252
Venegas-CalderÓN, M.	298

Vera, Norberto	256
Verde, Álvaro Díaz	456
Viamajala, Sridhar	87
Viar, Nerea	172, 232, 381
Vidal Barrero, Jose Fernando	188
Vidal de la Fuente, Alejandro	450
Vidal López, Anna	69
Vidal Muñoz, Hilario	153, 344
Vidal, Alfonso	392
Vidal, Hilario	367
Vidal, Juan Diego	371
Vidal, Paula	412
Vidal-Barreiro, Isabel	44
Vila Ortiz, Francisco	158, 266
Vila, Francisco	290, 462
Villa, Alberto	468
Villachica-Llamosas, Joyce Gloria	194, 248
Villalgorido Hernández, David	442
Villanueva Perales, Angel Luis	188
Villar-García,	406
Vos, Cyler W.	228
Vázquez Calvo, Ángela	15, 444
Walz, Sarah	87
Wang, Yan	164
Wittee Lopes, Christian	197
Wünschek, Maximilian	262
Yeste, María del Pilar	26, 119, 153, 326
Yubero Valencia, Francisco	244
Zambrano, Naydu	125
Zazo, Juan A.	46
Zhao, Minjie	304
Zheng, Yongkun	19
Zhu, K.	474
Zornoza, Beatriz	65, 355
Zuluaga, Ana	166
Álvarez Galván, María Consuelo	145, 312
Álvarez Hernández, Debora	86, 354
Álvarez Malagón, Adrián	385
Ávila, M. Inés	7
Úbeda, Diego	390