



XI JORNADAS CHILENAS DE CATÁLISIS Y ADSORCIÓN

25 Y 26 DE NOVIEMBRE DE 2021

LIBRO DE RESÚMENES

Organiza:



**División de Catálisis
y Adsorción**

División de la Sociedad Chilena de Química

TABLA DE CONTENIDOS

➤ Editorial – Saludo de Bienvenida	1
➤ Comité Organizador	2
➤ Comité Científico	2
➤ Conferencistas Invitados	3
➤ Auspiciadores	4
➤ Programa detallado	5
➤ Resúmenes de trabajos	11

EDITORIAL

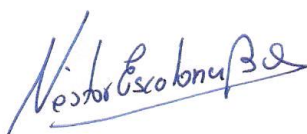
Los procesos de catálisis y adsorción son parte fundamental del desarrollo industrial de Chile, ya sea a través de la generación de nuevos productos químicos, de la reutilización de desechos o la mitigación de emisiones contaminantes. La División de Catálisis y Adsorción de la Sociedad Chilena de Química realiza encuentros científicos periódicos en torno a esta disciplina desde el año 2000.

El objetivo de las Jornadas Chilenas de Catálisis y Adsorción es promover la disciplina a través del intercambio de ideas, fomentar iniciativas de colaboración, promover las carreras de los jóvenes investigadores y estudiantes de pre y postgrado en el área. También es un espacio de creación de lazos de amistad y camaradería entre colegas.

Este año, en vista de la situación sanitaria, hemos decidido realizar esta XI versión en forma no presencial, utilizando una plataforma virtual para las exposiciones de los investigadores. Se aceptaron 25 trabajos, de los cuales 14 serán presentados oralmente en charlas estándar de 15 minutos, mientras que 11 serán presentados en charlas orales cortas de 7 minutos.

Agradecemos profundamente a los conferencistas invitados, profesores Daniel Resasco, Gina Pecchi, Sebastián Collins, Walter Orellana, Dorothee Laurenti y Cristian Campos por su disposición y amabilidad en presentar sus más recientes investigaciones, que son una inspiración para jóvenes investigadores. Extendemos también los más sinceros agradecimientos a los integrantes del comité científico por su tiempo dedicado a revisar exhaustivamente todas las contribuciones recibidas.

Esperamos que disfruten de estas Jornadas y agradecemos vuestra activa participación.



Prof. Néstor Escalona
P. Universidad Católica
Presidente Comité Organizador



Prof. Romel Jiménez
Universidad de Concepción
Presidente Comité Científico

XI JORNADAS CHILENAS DE CATÁLISIS Y ADSORCIÓN

25 Y 26 DE NOVIEMBRE DE 2021

COMITÉ ORGANIZADOR

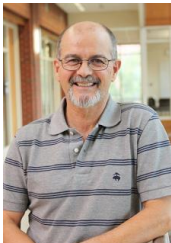
Presidente	Prof. Néstor Escalona, Pontificia Universidad Católica
Vicepresidente	Prof. Francisco Gracia, Universidad de Chile
Tesorera	Prof. Catherine Sepúlveda, Universidad de Concepción
Secretario	Prof. Alejandro Karelovic, Universidad de Concepción

COMITÉ CIENTÍFICO

Presidente	Prof. Romel Jiménez, Universidad de Concepción
Integrantes	Prof. Cristian Campos, Universidad de Concepción
	Prof. Gina Pecchi, Universidad de Concepción
	Prof. René Rojas, Pontificia Universidad Católica
	Prof. Luis Arteaga, Universidad del Biobío
	Prof. Gonzalo Águila, Universidad Andrés Bello
	Prof. Walter Orellana, Universidad Andrés Bello
	Prof. Francisco Gracia, Universidad de Chile

CONFERENCISTAS INVITADOS

CONFERENCIAS PLENARIAS



Prof. Daniel Resasco (The University of Oklahoma, EE. UU.)

“El rol promotor del agua en reacciones catalíticas para conversión de biomasa”



Prof. Sebastián Collins, INTEC (CONICET – Universidad del Litoral, Argentina)

“Mirando dentro del reactor: Espectroscopia infrarroja Operando para estudios de mecanismos de reacción en catálisis heterogénea”



Prof. Gina Pecchi (Universidad de Concepción)

“Valorización catalítica de moléculas derivadas de la Biomasa sobre óxidos mixtos con estructura tipo perovskita”

KEYNOTES



Prof. Dorothee Laurenti (Université de Lyon, Institut de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon - IRCELYON) Francia.

“Catalytic upgrading of micro-algae HTL oils for biofuels production”



Prof. Cristian Campos (Universidad de Concepción)
Premio Junior FISOCAT 2020

“Catalizadores tipo core@shell con aplicaciones en reacciones de hidrogenación catalítica”



Prof. Walter Orellana (Universidad Andrés Bello)

“Cinética y catálisis heterogénea a través de cálculos de primeros principios”

AUSPICIADORES



PROGRAMA

XI Jornadas Chilenas de Catálisis y Adsorción

Jueves 25 de noviembre de 2021

9:00 - 9:15	Palabras de Bienvenida y Homenaje a Prof. Francisco Javier Gil Prof. Néstor Escalona (P. Universidad Católica), Presidente de la División de Catálisis de la Sociedad Chilena de Química
9:15 - 10:05	Conferencia Plenaria 1 Prof. Sebastián Collins, INTEC (CONICET – Universidad del Litoral, Argentina). “Mirando dentro del reactor: Espectroscopia infrarroja Operando para estudios de mecanismos de reacción en catálisis heterogénea” Modera: Prof. Romel Jiménez (Universidad de Concepción)
10:05 - 10:15	Receso
10:15	Sesión 1 Presentaciones orales Modera: Prof. Patricio Baeza (P. Universidad Católica de Valparaíso)
10:15 - 10:35	O5 - SÍNTESIS DE AMINAS SECUNDARIAS MEDIANTE AMINACIÓN CATALÍTICA DE FENOLES: ROL DE Pd/C EN LA REACCIÓN <u>Maray Ortega</u> , Raydel Manrique, Daviel Gómez, Romel Jiménez, Luis E. Arteaga-Pérez
10:35 - 10:55	O25 - EFECTO DEL pH DE SÍNTESIS SOBRE LA ACTIVIDAD DE CATALIZADORES Pt/CoO _x /TiO ₂ PREPARADOS POR ADSORCIÓN ELECTROSTÁTICA PARA LA OXIDACIÓN PREFERENCIAL DE CO EN PRESENCIA DE HIDRÓGENO <u>Carlos Navas-Cárdenas</u> , Noelia Benito, Eduardo E. Wolf, Francisco Gracia
10:55 - 11:15	O20 - HIDROGENACIÓN CATALÍTICA DE FURFURAL SOBRE ILMENITAS REDUCIDAS DE NIQUEL O COBALTO Daniela Gonzalez, Carla Herrera, Gina Pecchi, J. N. Díaz de León, Cecilia C. Torres, <u>Cristian H. Campos</u>

11:15 - 11:35	Receso
---------------	--------

11:35	<p>Sesión 2 Keynote 1 y presentaciones orales cortas Modera: Prof. Juan Matos (Universidad Autónoma)</p>
11:35 - 12:05	<p>Keynote 1 Prof. Walter Orellana (Universidad Andrés Bello) “Cinética y catálisis heterogénea a través de cálculos de primeros principios”</p>
12:05 - 12:15	<p>OC4 - ROL DEL Rh EN LA AMINACIÓN REDUCTIVA DE CICLOHEXANONA A AMINAS SECUNDARIAS <u>Raydel Manrique</u>, Maray Ortega, Francisca Castillo-Puchi, Romel Jiménez, Luis Arteaga-Pérez</p>
12:15 - 12:25	<p>OC13 - MICROREACTORES COMO UNA POTENCIAL ALTERNATIVA EN POWER-TO-GAS <u>Ismael Fuentes</u>, Francisco Gracia</p>
12:25 - 12:35	<p>OC12 - ESTUDIO DE LA HDO DEL GUAIACOL SOBRE CATALIZADORES MONO Y BIMETÁLICOS (Ni/Co) SOPORTADOS SOBRE OXIDOS DE GRAFENOS REDUCIDOS: EFECTO DE LA FUNCIONALIZACIÓN DEL SOPORTE <u>Elodie Blanco</u>, Damarys Carrales-Alvarado, Ana Belen Dongil, Néstor Escalona</p>
12:35 - 12:45	<p>OC6 - PEROVSKITAS LaCoO₃ SUSTITUIDAS CON Ag COMO PRECURSORES CATALÍTICOS PARA LA HIDROGENACIÓN DEL ÁCIDO LEVULÍNICO <u>Juan Seguel</u>, Edgardo Leal, Ximena Cancino, Catherine Sepúlveda, Gina Pecchi</p>
12:45 - 12:55	<p>OC21 - ESTUDIO DE CATALIZADORES INTERMETÁLICOS Cu-Pt/SiO₂ PARA LA PRODUCCIÓN SELECTIVA DE HIDRÓGENO A PARTIR DE ÁCIDO FÓRMICO <u>Catalina Leiva Leroy</u>, Cristian Campos, Romel Jiménez, Camila Fernández</p>

12:55 - 15:00	Almuerzo
---------------	----------

15:00 - 15:50	<p>Conferencia Plenaria 2 Prof. Gina Pecchi (Universidad de Concepción) “Valorización catalítica de moléculas derivadas de la Biomasa sobre óxidos mixtos con estructura tipo perovskita”</p> <p>Moderadora: Prof. Catherine Sepúlveda (Universidad de Concepción)</p>
<hr/>	
15:50 - 16:00	Receso
<hr/>	
16:00	<p>Sesión 3 Presentaciones orales</p> <p>Moderadora: Prof. Cecilia Torres (Universidad Andrés Bello)</p>
16:00 - 16:20	<p>O1 - PHOTOCATALYTIC TURNOVER NUMBER FOR NANOPOROUS CARBON-BASED REMEDIATION OF POLLUTED WATER J. Matos, P.S. Poon</p>
16:20 - 16:40	<p>O8 - CARACTERIZACIÓN DE LA CINÉTICA INTRÍNSECA DE LA HIDROGENACIÓN DE CO₂ A METANOL MEDIANTE ESTUDIO TRANSITORIO CON ISÓTOPOS (SSITKA) <u>Daviel Gómez</u>, Claudio Candia, Romel Jiménez, Alejandro Karelovic</p>
16:40 - 17:00	<p>O23 - EFFECTS OF SURFACE STRUCTURE AND COMPOSITION ON THE HYDROGENATION OF SURFACE CARBON TO METHANE ON Ni, Co AND NiCo SURFACES <u>Sebastian Godoy Gutiérrez</u> , Prashant Deshlara, Alejandro Karelovic, Romel Jimenez</p>
17:00 - 17:20	<p>O22 - CONDENSACIÓN DE BENZALDEHÍDO Y ACETONA SOBRE CATALIZADORES MOFs: EFECTO DE LOS SITIOS ÁCIDO-BASE <u>César Pazo</u>, Elodie Blanco, Esteban Camú, Eduardo Schott, Néstor Escalona</p>

Viernes 26 de noviembre de 2021

9:00 – 9:15	Reconocimiento a la trayectoria al Prof. Rafael García
9:15 - 10:00	<p>Conferencia Plenaria 3</p> <p>Prof. Daniel Resasco (The University of Oklahoma, EE. UU.) “El rol promotor del agua en reacciones catalíticas para conversión de biomasas”</p> <p>Moderador: Prof. Néstor Escalona (P. Universidad Católica)</p>
10:00	<p>Sesión 4</p> <p>Presentaciones orales</p> <p>Moderador: Prof. Camila Fernández (Universidad de Concepción)</p>
10:00 - 10:20	<p>O3 - CONVERSIÓN CATALÍTICA DE XILOSA EN FURFURAL UTILIZANDO MCM-41-SO₃H</p> <p><u>Yasnina Olivares</u>, Carla Herrera, Carolina Parra, Gina Pecchi</p>
10:20 - 10:40	<p>O24 - ELIMINACION DE TIOFENO Y 4,6-DIMETILDIBENZOTIOFENO POR ADSORCION EN DIFERENTES TIPOS DE ALMIDONES</p> <p><u>B. Pastén</u>, E. Camú, C. Matus, F. Ramírez, J. Ojeda, P. Baeza</p>
10:40 - 11:00	<p>O7 - CASCARA DE MANDARINA COMO PRECURSOR DE ADSORBENTES DE CARBONO PARA LA ADSORCIÓN DE Ni(II)</p> <p><u>Ana P. Ferreira da Silva</u>, Vitor C. Marques, Assem A. Shinibekova, Sadenova Aknur, Marzhan S. Kalmakhanova, Bakytgul K. Massalimova, Tatiane C. Bosco, Helder T. Gomes, Jose L. Diaz de Tuesta</p>
11:00 - 11:10	Receso
11:10	<p>Sesión 5</p> <p>Keynote 2 y presentaciones orales cortas</p> <p>Moderador: Prof. Elodie Blanco (P. Universidad Católica)</p>
11:10 - 11:40	<p>Keynote 2</p> <p>Prof. Dorothee Laurenti (Université de Lyon, Institut de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon - IRCELYON) Francia. “Catalytic upgrading of micro-algae HTL oils for biofuels production”</p>
11:40 - 11:50	<p>OC19 - APR DE ETANOL UTILIZANDO CARBUROS DE MOLIBDENO EN FASE α Y β SOPORTADOS SOBRE ZIRCONIA</p>

Camila Pavesi, Elodie Blanco, César Pazo, Néstor Escalona

- 11:50 - 12:00 OC14 - ETAPAS DETERMINANTES DE LA SELECTIVIDAD DURANTE LA METANACIÓN DE CO₂ SOBRE CATALIZADORES MONO Y BIMETÁLICOS Ni-Co
Francisco Villagra-Soza, Sebastian Godoy, Alejandro Karelovic, Romel Jiménez
- 12:00 - 12:10 OC17 - DETERMINACIÓN DEL POTENCIAL DE REMOCIÓN CONTINUA DE AZUL DE METILENO EN SOLUCIÓN ACUOSA MEDIANTE CASCARA DE NUEZ
María Paz Domínguez, Katherine Figueroa, Jeamilette Mendoza
- 12:10 - 12:20 OC10 - INCORPORACIÓN DE AI EN LA ESTRUCTURA DE SBA-15: ROL DEL AI EN LA ACIDEZ
J. Gajardo, J.Colmenares-Zerpa, F.Gispert-Guirado, J.Llorca, J.B.O.Santos, J.Szanyi, D.S.A. Silva, J.A. Silva, E.A.U.-Gonzáles, C. Sepulveda, M.G. Álvarez, R.J.Chimentão
- 12:20 - 12:30 OC15 - EFECTO DE LA ESTRUCTURA DEL VANADIO EN LA OXIDACIÓN PARCIAL DE METANOL A FORMIATO DE METILO
Gabriel Galdames, Cristóbal Lillo, Paola Santander, Romel Jiménez, Alejandro Karelovic
- 12:30 - 12:40 OC18 - FUNCIONALIZACIÓN DE rGO COMO SOPORTE EN CATALIZADORES DE NÍQUEL PARA METANACIÓN DE CO₂
Adriana Blanco-Leal, Francisco Gracia

12:40 - 15:00 Almuerzo

15:00 **Sesión 6**
Keynote 3 y presentaciones orales

Modera: Prof. Juan Ojeda (Universidad de Valparaíso)

15:00 - 15:30 **Keynote 3**
Prof. Cristian Campos (Universidad de Concepción)
Premio Junior FISOCAT 2020
“Catalizadores tipo core@shell con aplicaciones en reacciones de hidrogenación catalítica”

- 15:30 - 15:50 O16 - DETERMINACIÓN DEL POTENCIAL DE REMOCIÓN DE AZUL DE METILENO EN SOLUCIÓN ACUOSA MEDIANTE CARBON DE CUESCO DE PALTA
María Paz Domínguez, Reiner Hechenleitner, Jeamilette Mendoza
- 15:50 - 16:10 O2 - PROPIEDADES FOTOCATALÍTICAS MEJORADAS EN LUZ UV Y VISIBLE DE COMPOSITOS AgBr/SnO₂
F. Puga, J. A. Navío, M. C. Hidalgo
- 16:10 - 16:30 O9 - ESTUDIO DFT DE LA ADSORCIÓN DE DIOLES VECINOS SOBRE LA PEROVSKITA DE SrTiO₃ (100)
Gabriel Bernales, Ignacio Lizana, Gina Pecchi, Eduardo J. Delgado
- 16:30 - 16:50 O11 - DESHIDRATACIÓN DEL GLICEROL EN CATALIZADORES DE Cu SOPORTADOS EN SBA-15 CON DISTINTA RELACIÓN Si/Al
J. Gajardo, J.Colmenares-Zerpa, F.Gispert-Guirado, J.Llorca, C. Sepulveda, M.G. Álvarez, R.J. Chimentão
-
- 16:50 - 17:50 Clausura y Reunión de la División de Catálisis
-



TRABAJOS ACEPTADOS



**División de Catálisis
y Adsorción**

División de la Sociedad Chilena de Química

Photocatalytic Turnover Number for Nanoporous Carbon-based Remediation of Polluted Water

J. Matos*, P.S. Poon**

* Instituto de Ciencias Químicas Aplicadas, Facultad de Ingeniería, Universidad Autónoma de Chile, Santiago, Chile.

** Unidad de Desarrollo Tecnológico, Universidad de Concepción, Concepción, Chile.

Palabras Clave: Turnover number, Graphene, Polluted water.

In this work, the classical metal- and semiconductor-based and metal-free carbon-based photocatalysis will be presented. Examples from our group [1,2] will show the influence of the pore size distribution and surface chemistry of nanoporous carbon-based materials in aqueous-phase photocatalytic reactions related with polluted water remediation. The potential of the confining pore effect of nanoporous carbons and the intrinsically photochemical activity of heteroatom-containing surface functional groups. Chemicals will be also revised and discussed.

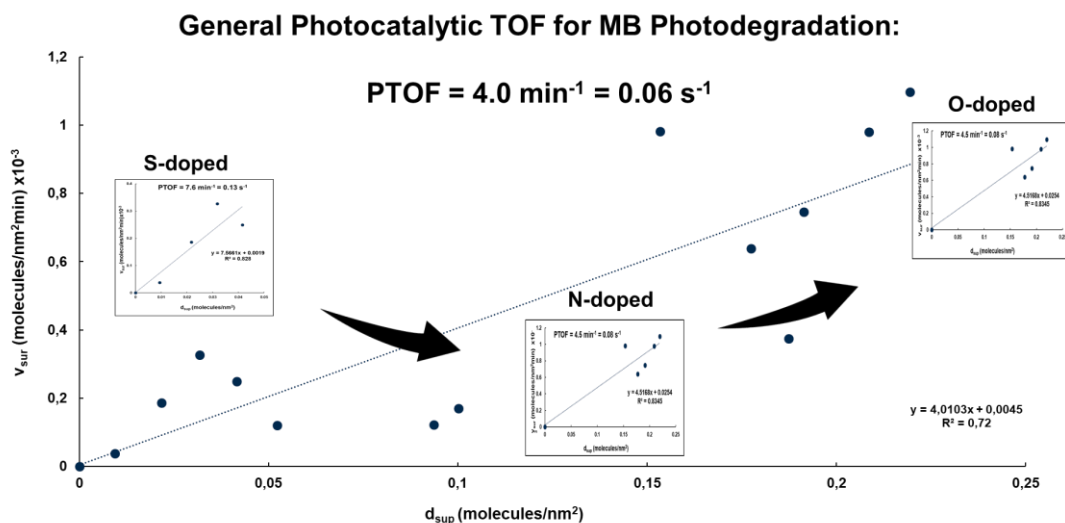


Figure 1. General photocatalytic turnover frequency for methylene blue photodegradation as a function of the heteroatom.

It is concluded that for a correct description of the active sites in metal-free and semiconductor-free photocatalytic reactions, that new definition is required to correctly report the photocatalytic turnover number (TON) and turnover frequency (TOF) in terms of the textural and surface properties. Based on the surface density of adsorbed molecules, our group have reported [1-5] a global surface reaction-rate constant that corresponds to a new definition of the TON to establish the photocatalytic activity of metal-free carbon-based photocatalysts (**Figure 1**). This new kinetic parameter would permit to normalize the photocatalytic activity as a photocatalytic TOF, here denoted as PTOF, which is highly dependent of the pore

size distributions and chemical surface groups of nanoporous carbons and the formation of interfacial phases.

Referencias

1. Fernández de Cordoba, M.C., Matos, J., Montaña, R., Poon, P.S., Lanfredi, S., Praxedes, F.R., Hernández-Garrido, J.C., Calvino, J.J., Rodríguez-Aguado, E., Rodríguez-Castellón, E., Ania C.O (2019) Sunlight photoactivity of rice husks-derived biogenic silica. *Catalysis Today* **328**, 125-135.
2. Matos, J., Ocares-Riquelme, J., Poon, P.S., Montaña, R., García, X., Campos, K., Hernández-Garrido, J.C., Titirici M.M (2019). C-doped anatase TiO₂: Adsorption kinetics and photocatalytic degradation of methylene blue and phenol, and correlations with DFT estimations. *J. Colloid Inter. Science* **547**, 14-29.
3. Bandosz, T.J., Policicchio, A., Florent, M., Li, W., Poon P.S., Matos J (2020) Solar light-driven photocatalytic degradation of phenol on S-doped nanoporous carbons: The Role of functional groups in governing activity and selectivity. *Carbon* **156**, 10-23.
4. Matos, J., Arcibar-Orozco, J., Poon, P.S., Pecchi, G., Rangel-Mendez J.R (2020) Influence of phosphorous upon the formation of DMPO-•OH and POBN-O₂•⁻ spin-trapping adducts in carbon-supported P-promoted Fe-based photocatalysts. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **391**, 112362.
5. Ania, C.O., Armstrong, P.A., Bandosz, T.J., Beguin, F., Carvalho, A.P., Celzard, A., Frackowiak, E., Gilarranz, M.A., László, K., Matos, J., Pereira M.F.R (2020) Engaging nanoporous carbons in "Beyond Adsorption" applications: Characterization, challenges and performance. *Carbon*. **164**, 69-84.

Agradecimientos

P.S. Poon thanks ANID-PIA/APOYO CCTE AFB170007. J. Matos acknowledges the Chilean projects: ANID-FONDECYT 1190591 and the Millennium Science Initiative Program-NCN17-040.

PROPIEDADES FOTOCATALÍTICAS MEJORADAS EN LUZ UV Y VISIBLE DE COMPOSITOS AgBr/SnO₂

F. Puga, J. A. Navío, M. C. Hidalgo

Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla (ICMS), Centro mixto Universidad de Sevilla-CSIC, Sevilla, España

INTRODUCCIÓN

En el escenario de los materiales para fotocatalisis heterogénea, en la última década, el dióxido de estaño (SnO₂) ha sido objeto de numerosos trabajos de investigación¹. Sin embargo, tiene un alto valor de energía de banda prohibida (3,6 eV), lo que limita su uso directo en aplicaciones solares. Por esta razón, la mayoría de los trabajos se han enfocado en acoplar el SnO₂ con semiconductores de banda estrecha o la incorporación de agentes dopantes, que extienden el rango de absorción hacia la luz visible^{1,2}. El bromuro de plata (AgBr) tiene una banda estrecha de 2,5-2,6 eV, y es conocido por ser un semiconductor fotosensible^{3,4}. El objetivo de este trabajo fue sintetizar fotocatalizadores AgBr/SnO₂ con diferentes porcentajes molares de SnO₂, con el fin de explorar sus características como materiales acoplados para fotocatalisis heterogénea.

METODOLOGÍA

Los compositos (AgBr/SnO₂), compuestos de AgBr y SnO₂ con diferentes % molares de SnO₂, han sido sintetizados por métodos simples de precipitación; el SnO₂ utilizado se sintetizó mediante un proceso hidrotermal. Las muestras se fueron caracterizadas por difracción de rayos X (DRX), adsorción de N₂, microscopia electrónica de barrido (SEM) y transmisión (TEM), entre otras. Se evaluó la actividad fotocatalítica de los fotocatalizadores preparados a través de la degradación fotocatalítica de rodamina B (RhB) y ácido cafeico (AC) bajo iluminación UV y visible.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El diámetro promedio de poro de las muestras AgBr/SnO₂ fue de alrededor de 4,50 nm, que corresponde al rango de mesoporo. Aunque AgBr tiene un área superficial muy baja, al aumentar la cantidad de SnO₂ en los compositos, se incrementa el área y el volumen de poro. Esto se debe al alto valor de área superficial y de volumen de poro del SnO₂ sintetizado. En los compositos, los valores de energía de banda prohibida son cercanos al obtenido para AgBr, indicando que son sensibles a la luz visible.

En los estudios de degradación fotocatalítica, para ambos sustratos, se encontraron velocidades de conversión de alrededor del 95% en 45 minutos con iluminación UV, y del 85% bajo iluminación visible. Estas velocidades de conversión fueron superiores a las velocidades de los componentes puros AgBr y SnO₂, en las mismas condiciones experimentales. Las mejoras en las propiedades fotocatalítica de los compuestos AgBr/SnO₂ se atribuyeron, en parte, a un aumento sinérgico en la viabilidad de la adsorción, así como a la separación efectiva de los portadores de carga fotoinducidos, que resultaron de la formación de una heterounión tipo II.

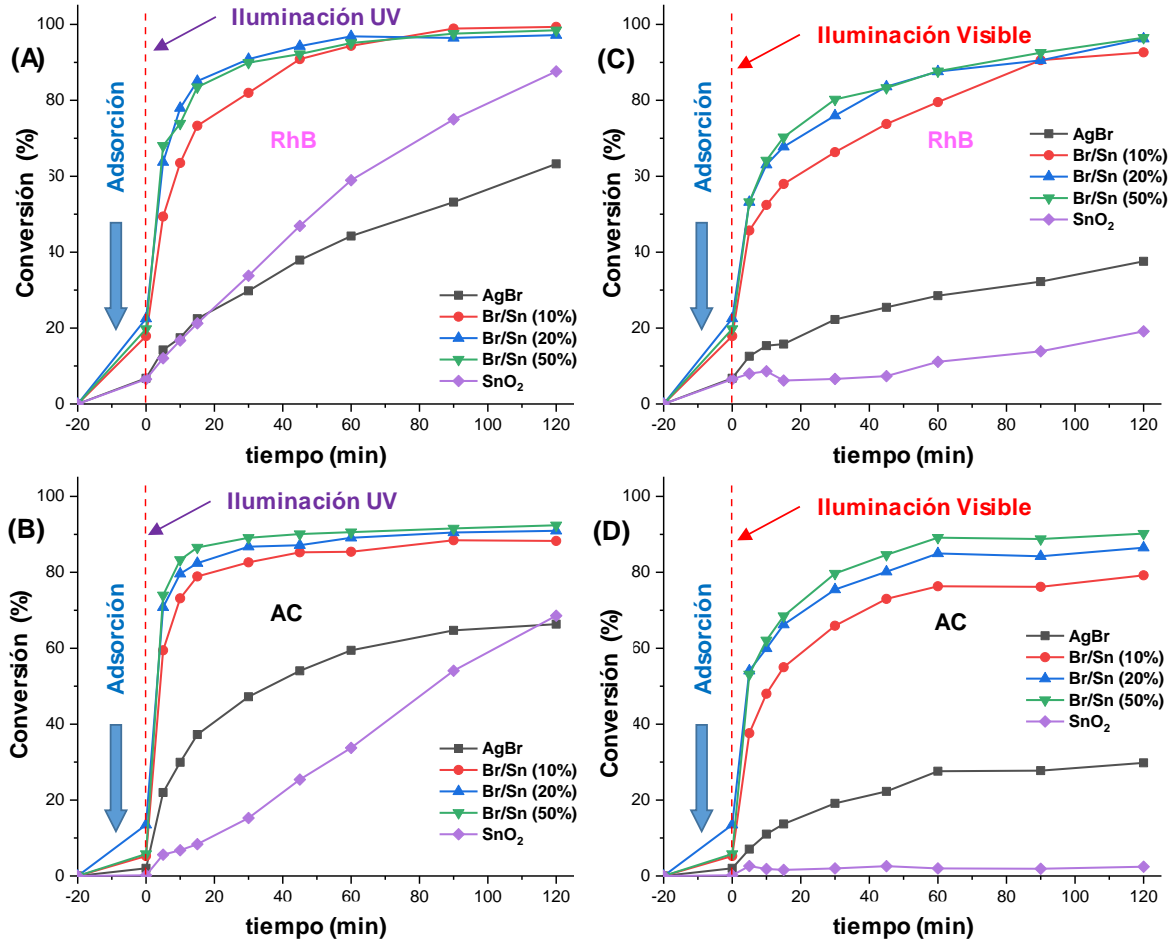


Figura 1. Actividad fotocatalítica de todas las muestras bajo luz UV (A y B) y visible (C y D)

CONCLUSIONES

En resumen, el acoplamiento de AgBr con SnO₂ mejora notablemente la actividad fotocatalítica, tanto bajo iluminación UV como visible, con respecto a los componentes puros. Estas características abren el camino a futuras aplicaciones de este material en el campo de la remediación ambiental.

AGRADECIMIENTOS

Becas Chile (ANID) convocatoria año 2018

REFERENCIAS

- 1- Al-Hamdi AM, Rinner U, Sillanpää M. *Process Saf Environ Prot.* 2017;107:190-205.
- 2- Karthikeyan C, Arunachalam P, Ramachandran K, Al-Mayouf AM, Karuppuchamy S. *J Alloys Compd.* 2020;828:154281.
- 3- Katsumata H, Hayashi T, Taniguchi M, Suzuki T, Kaneco S. *Mater Sci Semicond Process.* 2014;25:68-75.
- 4- Habibi-Yangjeh A, Pirhashemi M. *Mater Chem Phys.* 2018;214.

Conversión catalítica de xilosa en furfural utilizando MCM-41-SO₃H.

Yasnina Olivares^{1,3}, Carla Herrera^{1,3}, Carolina Parra^{2,3}, Gina Pecchi^{1,3}

¹Facultad Cs Químicas, U de Concepción, ²Centro de Biotecnología (CB), U de Concepción, ³Núcleo Milenio CSC

INTRODUCCIÓN

Para valorizar los productos derivados de la biomasa es necesario generar la separación de sus componentes mayoritarios. La celulosa se utiliza como fuente de glucosa mientras que, la lignina se emplea mayoritariamente para la producción de aditivos, adhesivos y carbón activado. Con relación a la fracción de hemicelulosa de la biomasa, la transformación catalítica de xilosa, presente en los xilanos de la hemicelulosa, permite obtener furfural, una molécula plataforma de gran valor comercial cuya estructura química corresponde a un anillo furánico heteroaromático enlazado a un grupo funcional aldehído. La transformación catalítica de xilosa a furfural utilizando MCM-41 como catalizador y n-butanol como disolvente ha sido reportada por Zhang et al¹. Los autores encontraron que tras 3 h de reacción se obtuvo una conversión de xilosa de 97% con un rendimiento de furfural de 44% a 170°C. Por otro lado, A. Días et al². han obtenidos resultados de conversión de 91% y un rendimiento de furfural de 75,5%, utilizando como disolvente una mezcla tolueno/agua a 140°C a las 24 h de reacción por medio de un catalizador MCM-41 tratado con ácido sulfónico. En base a lo anteriormente expuesto, la presente investigación tiene por objetivo evaluar la conversión catalítica de xilosa y el rendimiento de furfural, por medio de una reacción catalítica selectiva de deshidratación, utilizando MCM-41 y MCM-41-SO₃H como catalizadores y mezclas de n-butanol/agua como disolventes.

METODOLOGÍA:

La síntesis de los catalizadores fue llevada a cabo en dos etapas. En primer lugar, se sintetizó el sólido mesoporoso MCM-41, empleando la metodología reportada por Marín et al.³ Posteriormente, se realizó un proceso de sulfonación mediante el procedimiento descrito por Rostamizadeh et al.⁴, para obtener el catalizador ácido del tipo MCM-41-SO₃H. La conversión catalítica de xilosa fue llevada a cabo en un reactor batch empleando diferentes razones butanol/agua. En cada reacción se utilizaron 0.3 g de catalizador, 0.6 g de xilosa y un volumen total de disolvente de 60 mL. Todas las reacciones fueron llevadas a cabo durante 4 h de reacción a 170°C, una velocidad de agitación de 500 rpm y una presión de N₂ de 10 bar. Los productos de la reacción fueron analizados por cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) y cromatografía de gases (GC).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN:

En la Figura 1.a se presenta la micrografía TEM del material MCM-41, donde se puede identificar la estructura mesoporosa del material. Posterior al proceso de sulfonación (Figura 1.b), se observa una pérdida parcial del ordenamiento hexagonal, sin embargo, se pueden identificar zonas del material en que aún permanecen poros hexagonales. Estos resultados confirman que al sulfonar el material MCM-41 se produce una pérdida parcial de la estructura mesoporosa. Los resultados de caracterización por DRX, adsorción N₂ a 77K, FTIR y XPS confirman este resultado.

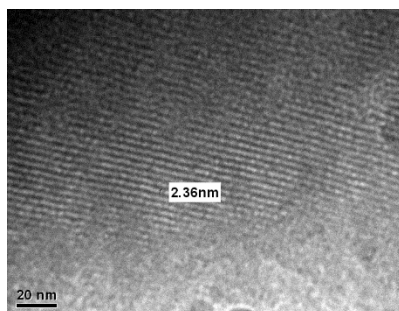


Figura 1.a. Micrografía TEM para MCM-41

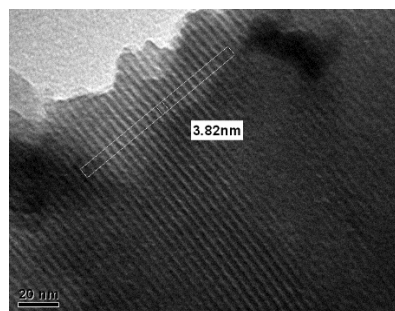


Figura 1.b. Micrografía TEM para MCM-41-SO₃H

La Figura 2 muestra la conversión de xilosa calculada a partir de los resultados obtenidos por HPLC sobre los catalizadores MCM-41 y MCM-41-SO₃H con una razón volumétrica de solvente butanol:agua de 2:1. Se observa que la conversión de xilosa aumenta durante el transcurso de la reacción alcanzando un 70% de conversión sobre el catalizador MCM-41, mientras que sobre el catalizador funcionalizado MCM-41-SO₃H se alcanza un 90% de conversión luego de 1 h de reacción. Estos resultados indican que los grupos sulfónicos introducidos al material mesoporoso MCM-41 generan un incremento en la conversión de xilosa debido a una mayor fuerza ácida del catalizador MCM-41-SO₃H. El análisis GC indica una mayor formación de furfural en el material sulfonado lo que confirma el efecto de la acidez en la selectividad de la reacción.

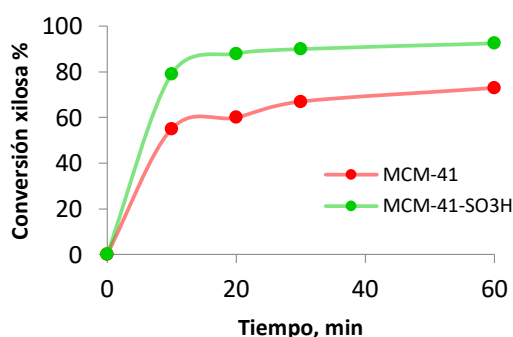


Figura 2. Conversión de xilosa en presencia de MCM-41 y MCM-41-SO₃H en función del tiempo.

CONCLUSIONES:

Los resultados de actividad catalítica indican que el catalizador MCM-41-SO₃H muestra la mayor conversión de xilosa hacia furfural, indicando que la acidez del catalizador es una propiedad fundamental. Además, se observó que la mezcla de disolventes, más amigables ambientalmente, no afectan la conversión de xilosa.

AGRADECIMIENTOS: Proyecto FONDECYT 1210142 y beca Magíster CONICYT 22201245

REFERENCIAS:

1. J. Zhang, J. Zhuang, Lu Lin, S. Liu, Z. Zhang, *Biomass and Bioenergy* 39 (2012) 73-77
2. A. Dias, M. Pillinger, A. Valente, *Journal of Catalysis* 229 (2005) 414-423.
3. N. Marín, G. Pecchi, T. Pinnavaia, G. Alvez, P. Reyes, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 247 (2006) 145-152.
4. S. Rostamizadeha, A. Mohammad, G. Hossein, G. Amiria, H. Sepehrian, *Ultrasonics Sonochemistry* 17, (2010) 306-309.
5. J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T. W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins, and J. L. Schlenker, *American Chemical Society* 114 (1992) 10834-10843.

ROL DEL Rh EN LA AMINACIÓN REDUCTIVA DE CICLOHEXANONA A AMINAS SECUNDARIAS

Raydel Manrique^a, Maray Ortega^a, Francisca Castillo-Puchi^a, Romel Jiménez^b, Luis Arteaga-Pérez^{a,*}

^a Laboratorio de Procesos Térmicos y Catalíticos, Departamento de Ingeniería en Maderas, Facultad de Ingeniería, Universidad del Bío Bío, Concepción, Chile

^b Laboratorio de Carbono y Catálisis, Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería, Universidad de Concepción, Concepción, Chile.

INTRODUCCIÓN

La síntesis de aminas secundarias a partir de biomasa, es una alternativa viable para la producción sostenible de amino-compuestos de interés comercial. En este sentido, la aminación reductiva de cetonas ligno-derivadas se ha reconocido como un método eficiente para la síntesis de aminas primarias o de orden superior¹. Según la literatura, la reacción ocurre por condensación/desproporción de la cetona y una imina intermedia². Uno de los desafíos actuales, generados por la alta reactividad de las cetonas, es controlar la selectividad a la amina deseada. En este contexto, el rodio ha mostrado una actividad significativa en la reacción de ciclohexanona (CyO) con NH₃³. Además, se ha demostrado que las condiciones de reacción (concentración de amina, agente reductor y la temperatura) pueden modificar significativamente tanto la actividad como la selectividad del Rh en la síntesis de aminas. Sin embargo, hay muy escasos reportes sobre las implicaciones cinéticas de usar el Rh en este proceso. En este trabajo, se desarrolla un análisis del uso de Rh/C en la aminación de ciclohexanona con anilina para la producción de aminas secundarias, se propone un mecanismo de reacción y un modelo cinéticamente consistente con las observaciones experimentales.

METODOLOGÍA:

Se utilizó un catalizador de 5% Rh/C (Alfa Aesar, Chile). La morfología de las partículas metálicas y la distribución de tamaño de partículas se determinaron por microscopía electrónica de transmisión (TEM). La superficie específica y la distribución del tamaño de los poros del catalizador se determinaron mediante fisisorción de N₂ y la estructura cristalina se inspeccionó por difracción de rayos X (XRD). Las reacciones se llevaron a cabo en un bloque ReactiThermTM⁴.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN:

El Rh/C evidencia una distribución normal de tamaños de partículas centrada en 2.5 nm. Se identificaron tamaños medios de poros de 3.3 nm, lo cual, junto a la isoterma de tipo IV, valida la muestra como material mesoporoso. Los análisis XRD mostraron señales intensas en $2\theta = 41.8^\circ$ y 48.0° evidenciando la presencia de cristales metálicos de Rh antes de la reacción. A través de experimentos de control (efectos de las variables de operación) y análisis DelPlot se confirmó que los resultados de los ensayos de actividad están controlados por el catalizador y permitieron confirmar que la reacción comienza con la condensación de la CyO (A) y la PhNH₂ (B) para formar la N-fenilciclohexanimina (C), la cual posteriormente, se convierte por desproporción en N-ciclohexilamina y difenilamina. Además, este análisis

permite inferir que la desproporción se produce en el Rh^0 pero favoreciendo la hidrogenación sobre los pasos de deshidrogenación. El mecanismo propuesto fue comprobado a través de la expresión del modelo cinético (figura 1 (a)) utilizando el formalismo Langmuir-Hinshelwood (L-H), considerando la etapa de condensación entre CyO y la $PhNH_2$ como la limitante de la velocidad de reacción (L.V.R). Los resultados fueron confirmados por la simulación de los perfiles de concentración de los reactivos y la curva de paridad entre las velocidades de conversión de CyO y $PhNH_2$ medidas y modeladas (figura 1 (b)).

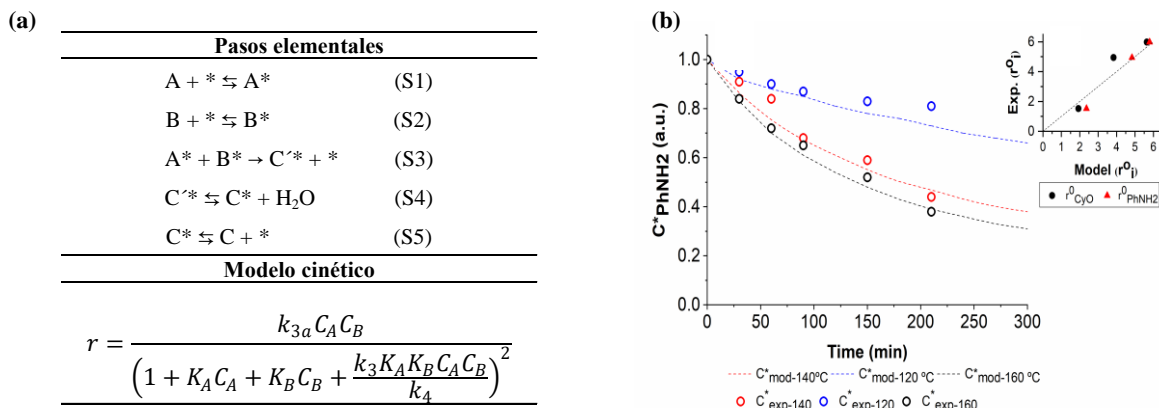


Figura 1. (a) Mecanismo y modelo cinético propuesto para la animación reductiva de CyO. (b) Perfiles de concentración experimentales y predichos para la aplicación del modelo cinético y curva de paridad.

CONCLUSIONES:

La caracterización múltiple al catalizador Rh/C confirmó que sus propiedades texturales y estructurales son adecuadas para lograr rendimientos significativos en la aminación reductiva de la CyO. Un análisis de las condiciones de reacción y un enfoque cinético sobre la aminación catalítica de la CyO con la anilina permitió definir la ruta (condensación/desproporción) de reacción. De acuerdo con las observaciones experimentales, la aminación de CyO con anilina sobre Rh/C procede a través de un mecanismo similar al reportado anteriormente para Pd/C, con notable influencia de la capacidad de hidrogenación de este catalizador en la distribución de productos. El modelo cinético -asumiendo el formalismo L-H- describió con precisión los datos experimentales. Este modelo sugiere que la reacción superficial para formar el intermediario imina, es la L.V.R.

AGRADECIMIENTOS: Los autores agradecen al gobierno de Chile por el financiamiento otorgado a través del proyecto FONDECYT 1190063.

REFERENCIAS:

1. Pelckmans, M.; Renders, T.; Van De Vyver, S.; Sels, B. F. *Green Chem.* **2017**, *19* (22), 5303.
2. Abdel-Magid, A. F.; Carson, K. G.; Harris, B. D.; Maryanoff, C. A.; Shah, R. D. *J. Org. Chem.* **1996**, *61* (11), 3849.
3. Becker, J.; Niederer, J. P. M.; Keller, M.; Hölderich, W. F. *Appl. Catal. A Gen.* **2000**, *197* (2), 229.
4. Arteaga-Pérez, L. E.; Manrique, R.; Castillo-Puchi, F.; Ortega, M.; Bertiola, C.; Jiménez, R.; Pérez, A. J. *MethodsX* **2021**, *8*.

SÍNTESIS DE AMINAS SECUNDARIAS MEDIANTE AMINACIÓN CATALÍTICA DE FENOLES: ROL DE Pd/C EN LA REACCIÓN

Maray Ortega¹, Raydel Manrique¹, Daviel Gómez², Romel Jiménez², Luis E. Arteaga-Pérez^{1,3*}

¹ Laboratory of Thermal and Catalytic Processes (LPTC-UBB), Departamento de Ingeniería en Maderas, Universidad del Bío-Bío (UBB), Facultad de Ingeniería, Concepción, Chile Avenida Collao 1202, Concepción.

² Carbon and Catalysis Laboratory (CarboCat), Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Concepción, Concepción, Chile.

³ Universidad de Concepción, Unidad de Desarrollo Tecnológico, UDT, Coronel, Chile.

INTRODUCCIÓN

La funcionalización de moléculas de origen renovable, como los fenoles derivados de la biomasa lignocelulósica, representa una alternativa sostenible para la transición desde las aminas petro-basadas hacia las ligno-basadas. Los métodos actuales para la síntesis de aminas secundarias requieren condiciones de reacción estrictas, tienen una baja economía de carbono y producen residuos tóxicos que representan riesgos ambientales¹. En este contexto, los desafíos radican en comprender las rutas de reacción de la aminación catalítica de fenoles a aminas secundarias y diseñar catalizadores altamente selectivos. Informes anteriores¹⁻³, reportan la aminación de fenol a través de un mecanismo complejo que implica varios pasos de reacción, incluida la hidrogenación, deshidrogenación, condensación. Sin embargo, existe un vacío de información al respecto de la confirmación de estos pasos de reacción y el efecto de los parámetros operacionales sobre los mismos. Ambos aspectos son analizados en el presente trabajo.

METODOLOGÍA:

El catalizador comercial 10% Pd/C (CAS-87104) fue adquirido de Merck Group (Chile). Se tomaron imágenes de microscopía electrónica de transmisión (TEM) en un microscopio JOEL JEM 1200 EXII a 120 kV. Las fases cristalinas de los catalizadores se analizaron midiendo los patrones de difracción de rayos X (XRD). Los experimentos de reducción a temperatura programada (TPR) se llevaron a cabo en un dispositivo Micromeritics ASAP 2010. La morfología y composición de los catalizadores se inspeccionaron mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopía de rayos X de dispersión de energía (EDX), en un dispositivo Hitachi SU3500. La reacción en fase líquida se realizó en reactores autoclave de 4 mL equipados con línea de gas para presurización (H₂). Se estudió el efecto de temperatura (100 a 160°C), presión de H₂ (1; 1.5; 2.5 bar) y concentración de Ciclohexilamina (Eqv 0.5; 1.5; 2) en la síntesis de aminas secundarias. Las identidades químicas se identificaron en un cromatógrafo de gases (Clarus 690, Perkin Elmer) equipado con un espectrómetro de masas (QS8). La cuantificación de los productos se llevó a cabo en un cromatógrafo de gases (SRI, Modelo 8610) equipado con un puerto de inyección en columna y un detector de ionización de llama (FID). Se utiliza nonano como estándar interno.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN:

Los resultados de tamaño medio de partícula, área superficial específica, volumen y tamaño medio de poros, obtenidos de los análisis BET y BJH en Pd/C se indican en la Tabla 1. Estos parámetros son fundamentales para establecer una línea base para la correlación de los resultados de actividad con los efectos morfo-estructurales del catalizador.

Tabla 1: Propiedades texturales del catalizador

Catalizador	Dp (nm) ^{TEM}	Dp (nm) ^{XRD}	Cont. Metal (% peso)	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	V _P (cm ³ g ⁻¹)	D. poro (nm)
Pd/C	3.3	6.4	10.7	832	0.57	2.77

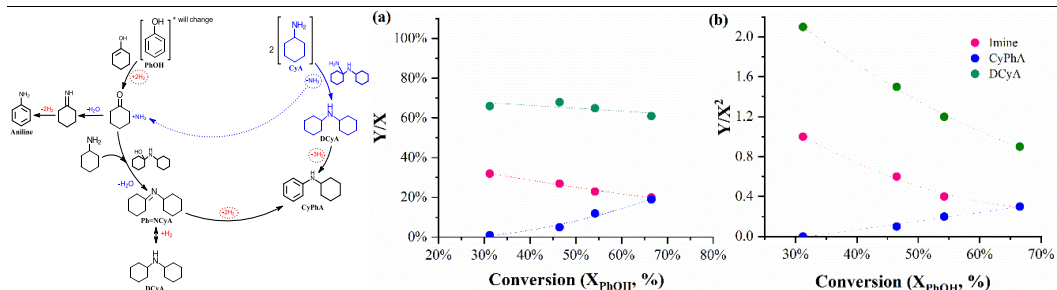

Figura 1. Mecanismo de reacción resumida para la aminación de fenol (PhOH) a aminas secundarias sobre Pd/C.

Figura 2. Análisis DelPlot de a) primer rango y b) segundo rango de los productos de reacción. A 140°C, 0.2 mol/L PhOH, 1.4 Eq. CyA, 1.5 bar H₂ y 5% mol Pd.

El mapa de reacción en la Fig. 1 se confirmó para la aminación de fenol con ciclohexilamina. La reacción se inicia con la hidrogenación del fenol (PhOH) en la ciclohexanona (CyO), que posteriormente reacciona con la amina (ciclohexilamina, CyA) mediante un ataque nucleofílico para formar una imina intermedia (ciclohexanoimina, Ph = NCyA). A partir de entonces, la imina se desproporciona para formar las aminas secundarias a saber, dicyclohexilamina (DCyA) y/o ciclohexilanilina (CyPhA). La hidrogenación de fenol es fundamental para el proceso de aminación; por tanto, confirmamos su viabilidad realizando la reacción en ausencia de CyA, los resultados mostraron una conversión completa de PhOH en ciclohexanona. El análisis Delplots de los resultados de actividad (Fig. 2) indica que se puede formar la imina y Dicyclohexilamina (DCyA) como productos primarios, mientras que ciclohexilanilina (CyPhA) se forma en una segunda etapa de reacción. Los resultados en ausencia de PhOH, demostraron que CyA se convirtió en un 24% con dicyclohexilamina (77%) y ciclohexilanilina (20%) como productos de reacción, validando la autocondensación de CyA.

CONCLUSIONES:

El mapa de reacción que describe el proceso fue consistente con una hidrogenación de fenol a ciclohexanona, posteriormente reacciona con ciclohexilamina para formar una imina intermedia, seguida de una desproporción a aminas secundarias (DCyA y CyPhA). Se corrobora la capacidad de hidrogenación de Pd/C en las condiciones de reacción estudiadas.

AGRADECIMIENTOS: Los autores agradecen a los proyectos FONDECYT1190063, CONICYT PIA/Apoyo CTE 170007, FONDEQUIP EQMI170077, Beca de Investigación de Postgrado UBB y a Francisco Medina por el apoyo en la caracterización de muestras.

REFERENCIAS:

- Arteaga-Pérez, L. E. *et al.* One-pot amination of cyclohexanone-to-secondary amines over carbon-supported Pd: Unraveling the reaction mechanism and kinetics. *Chem. Eng. J.* **417**, 129236 (2021).
- Cuyper, T., Tomkins, P. & De Vos, D. E. Direct liquid-phase phenol-to-aniline amination using Pd/C. *Catal. Sci. Technol.* **8**, 2519–2523 (2018).
- Rong, Y. *et al.* Lignin amination valorization: heterogeneous catalytic synthesis of aniline and benzylamine from lignin-derived chemicals. *Green Chem.* **23**, 6761–6788 (2021).

Perovskitas LaCoO_3 sustituidas con Ag como precursores catalíticos para la hidrogenación del ácido levulínico.

Juan Seguel^{*a, b}, Edgardo Leal^{a, b}, Ximena Cancino^{a, b}, Catherine Sepúlveda^{a, b}, Gina Pecchi^{a, b}

^aDepto. Físico-Química, Fac. Cs. Químicas, Universidad de Concepción (Chile)

^bMillennium Nuclei on Catalytic Process towards Sustainable Chemistry (CSC), (Chile)

*juanseguelr@udec.cl.

INTRODUCCIÓN

El agotamiento de los recursos fósiles y las emisiones de CO_2 , ha generado un creciente interés en la sustitución de esta materia prima por biomasa lignocelulósica; una de las fuentes de carbono renovable más abundantes en la tierra. La conversión de celulosa en glucosa por reacción de hidrólisis genera ácido levulínico (AL), que es una importante molécula plataforma, conformada por un grupo cetona y un grupo ácido carboxílico. La conversión catalítica del ácido levulínico (AL) permite obtener moléculas de mayor demanda comercial como: γ -valerolactona, 1,4-pentanodiol, ácido pentenoico, 2-MTHF y ácido pentanoico. Recientemente, se han encontrado resultados prometedores en reacciones de hidrotratamiento catalítico utilizando óxidos mixtos con estructura de tipo perovskita como precursores catalíticos. En este trabajo, se estudió el efecto de la sustitución por Ag en una perovskita de $\text{La}_{1-x}\text{Ag}_x\text{CoO}_3$; $x = 0.05, 0.10, 0.20$ han sido sintetizados, reducidos y utilizados como catalizadores en la conversión catalítica de AL.

METODOLOGÍA:

La serie de catalizadores $\text{La}_{1-x}\text{Ag}_x\text{CoO}_3$; $x = 0.05, 0.10, 0.20$ se prepararon a partir de una disolución de $\text{La}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ y AgNO_3 usando ácido cítrico como complejante. Previo a la evaluación catalítica las perovskitas sintetizadas fueron reducidas a 500°C por 2h. Los catalizadores se evaluaron en la reacción de conversión catalítica de ácido levulínico (reactor autoclave Parr modelo 4848, 50 bar de H_2) a las temperaturas de reacción de 125°C , 150°C , 175°C y 200°C . Los catalizadores se caracterizaron por adsorción de N_2 a -196°C , reducción de temperatura programada (RTP- H_2), difracción de rayos X (DRX), desorción a temperatura programada de NH_3 (DTP- NH_3), quimisorción de H_2 y espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN:

Los resultados obtenidos por adsorción de N_2 a -196°C indican que los materiales reducidos no son porosos ($S_{\text{BET}} < 10 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) y los resultados de DRX indican que después de la calcinación se forma la estructura perovskita a $2\theta = 24^\circ, 33^\circ, 41^\circ, 47^\circ$ y 59° y Ag^0 a $2\theta = 38^\circ$ y 44° y luego del proceso de reducción se observa la formación de La_2O_3 ($2\theta = 26^\circ, 30^\circ, 52^\circ$) y $\text{La}(\text{OH})_3$ ($2\theta = 16^\circ, 28^\circ, 39^\circ, 49^\circ$)¹. Los perfiles de RTP- H_2 muestran dos señales, la primera se atribuye a la reducción de Co^{3+} a Co^{2+} a 430°C y la segunda a la reducción de Co^{2+} a Co^0 metálico a 600°C y que se desplazan a menor temperatura con el aumento del contenido de plata. El perfil de desorción de NH_3 ($m/z = 17$) muestra una señal ancha desde 200°C a 500°C en el rango de sitios ácidos débiles a medios², que aumenta con la sustitución por plata. Con relación a la dispersión metálica, determinada por quimisorción de H_2

asumiendo una estequiometría $\text{Co}^0:\text{H} = 1$, se encuentra un 10% para $x_{\text{Ag}} = 0.05$ y luego aumenta hasta 36% para $x_{\text{Ag}} = 0.20$.

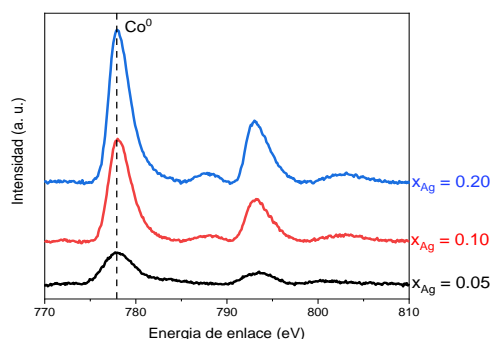


Figura 1. Espectro XPS del cobalto para los catalizadores reducidos.

En la Figura 1 se muestra el espectro XPS de $\text{Co}2p_{3/2}$ que confirma para todos los catalizadores se encuentra la presencia de cobalto metálico superficial a 778 eV³. Además, para el catalizador con menor sustitución ($x_{\text{Ag}} = 0.05$) aparece una señal a 782.2 eV y para los de mayor contenido de Ag ($x_{\text{Ag}} = 0.10$ y $x_{\text{Ag}} = 0.20$) a 780.3 eV, señales que se asocian con las especies de cobalto oxidado CoO y Co_3O_4 respectivamente.

La velocidad inicial de reacción (r_0) de los catalizadores reducidos a las 4 temperaturas de reacción estudiadas se muestran en la Tabla 1. Se observa un aumento de la velocidad inicial de reacción con la sustitución de plata y que puede ser correlacionado con los resultados obtenidos de quimisorción de H_2 y XPS e indicaría que una mayor cantidad de Co^0 metálico superficial permite una mayor actividad catalítica.

Tabla 1. Velocidad inicial en función de la temperatura de reacción para los catalizadores reducidos.

Catalizador	$r_0 \text{ mol g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ min}^{-1} \times 10^4$			
	125°C	150°C	175°C	200°C
$x_{\text{Ag}} = 0.05$	3.3	5.5	9.9	38
$x_{\text{Ag}} = 0.10$	5.7	11	18	39
$x_{\text{Ag}} = 0.20$	6.7	15	23	38

CONCLUSIONES:

Los resultados indican que la sustitución con plata disminuye la estabilidad de la estructura perovskita permitiendo que se reduzca a menor temperatura y que el cobalto metálico actúa como sitio activo para la conversión de AL.

AGRADECIMIENTOS: Proyecto FONDECYT 1210142 y beca Doctorado ANID 21200535

REFERENCIAS:

1. Surendar, M.; Sagar, T. V.; Raveendra, G.; Ashwani Kumar, M.; Lingaiah, N.; Rama Rao, K. S.; Sai Prasad, P. S., Pt doped LaCoO_3 perovskite: A precursor for a highly efficient catalyst for hydrogen production from glycerol. *International Journal of Hydrogen Energy* **2016**, *41* (4), 2285-2297.
2. Nava, R.; Morales, J.; Alonso, G.; Ornelas, C.; Pawelec, B.; Fierro, J. L. G., Influence of the preparation method on the activity of phosphate-containing CoMo/HMS catalysts in deep hydrodesulphurization. *Applied Catalysis A: General* **2007**, *321* (1), 58-70.
3. Bousselham Echchahed, S. K., and Houshang Alamdari, Well Dispersed Co^0 by Reduction of LaCoO_3 Perovskite. *International Journal of Chemical Reactor Engineering* **2006**, *4*, 14.

CASCARA DE MANDARINA COMO PRECURSOR DE ADSORBENTES DE CARBONO PARA LA ADSORCIÓN DE Ni(II)

Ana P. Ferreira da Silva^a, Vitor C. Marques^{a,b}, Assem A. Shinibekova^c, Sadenova Aknur^c, Marzhan S. Kalmakhanova^c, Bakytgul K. Massalimova^c, Tatiane C. Bosco^b, Helder T. Gomes^a, Jose L. Diaz de Tuesta^a

^aCentro de Investigação de Montanha (CIMO), Instituto Politécnico de Bragança, Campus de Santa Apolónia, 5300-253 Bragança, Portugal; ^bUniversidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), Campus Londrina, PR, 86020-430, Brasil; ^cM.Kh. Dulaty Taraz Regional University, Taraz. Department of Chemistry and Chemical Engineering, Taraz, 080012, Kazakhstan.

INTRODUCCIÓN

El Ni es uno de los metales pesados más utilizados en la industria, lo que genera efluentes con altas concentraciones de este elemento. Para su tratamiento, han sido estudiadas diferentes alternativas, como la precipitación o filtración; pero en ocasiones no son económica o técnicamente viables. La adsorción usando materiales de carbono como pyrochars, hydrochars o carbones activados resulta ventajosa, especialmente cuando el material adsorbente es producido a partir de residuos^{1,2}. En este sentido, los residuos procedentes de cítricos, como la mandarina, que resultan de gran importancia en el contexto económico portugués, pueden ser un excelente precursor de materiales de carbono. En 2017, aproximadamente 37.4 millones de toneladas de mandarinas fueron producidos y su uso en la producción de zumos resulta en grandes cantidades de residuos que requieren de una gestión. En este trabajo, se presenta la producción de *pyrochars*, *hydrochars* y carbones activados a partir de cascara de mandarina y se demuestra la aplicación de estos materiales carbonosos en la adsorción de Ni(II).

METODOLOGÍA:

Los hydrochars han sido preparados a partir de cascara de mandarina por carbonización hidrotérmica considerando FeCl₃ como catalizador o agente activante en concentraciones de 0,5, 1,0 y 2,5 M, resultando en los hydrochars TW-Fe-0.5, TW-Fe-1.0 y TW-Fe-2.5, respectivamente. El mismo precursor y estos hydrochars fueron pirolizados a 800 °C durante 4 h en un horno tubular con un flujo continuo de nitrógeno (100 Ncm³ min⁻¹), resultando en el pyrochar TW-C y los carbones activados TW-Fe-0.5-C, TW-Fe-1.0-C y TW-Fe-2.5-C, respectivamente. El análisis elemental de los materiales fue determinado, siguiendo el procedimiento descrito en trabajos anteriores^{1,2}.

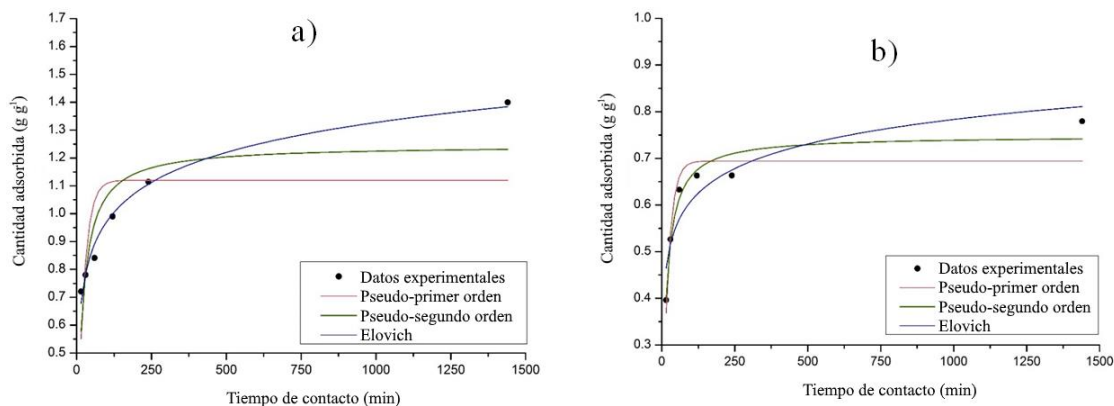
Finalmente, los materiales fueron testados en la adsorción de Ni(II) en ensayos cinéticos de adsorción a 25 °C usando concentraciones de adsorbente y Ni(II) de 2.5 g L⁻¹ y 5 mg L⁻¹, respectivamente. La cantidad de Ni(II) adsorbida en los materiales de carbono fue determinada como $Q_t = (C_{Ni(II),0} - C_{Ni(II),t}) / C_{adsorbente}$, y la cinética de la adsorción en presencia de los materiales fue modelada siguiendo la metodología descrita en la literatura^{3,4}.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN:

En la Tabla 1 se presentan las pérdidas de masa del precursor durante la pirolisis de los materiales (*Burn-off*) y la composición de los materiales resultantes, mientras que en la Figura 1 se encuentran los perfiles de adsorción de Ni(II) de los materiales que presentaron un mejor rendimiento en el proceso.

Tabla 1: *Burn-off* y composición elemental de los adsorbentes carbonosos.

Adsorbente	<i>Burn-off</i> (%)	C/H	C (%)	H (%)
TW-C	76.4	57	79.4	1.4
TW-Fe-2.5	-	14	65.9	4.7
TW-Fe-0.5-C	52.6	77	93.1	1.2
TW-Fe-1.0-C	50.9	76	90.8	1.2
TW-Fe-2.5-C	49.0	83	87.6	1.1


Figura 1. Adsorción de Ni(II) con los materiales a) TW-C y b) TW-Fe-2.5-C.

CONCLUSIONES:

La preparación de materiales de carbono eficientes para la remoción de metales pesados ha sido demostrada a partir de cascara de mandarina. La pérdida de masa durante la pirólisis es mayor en la producción del pyrochar (TW-C), debido a que el precursor no fue sometido inicialmente a ningún otro proceso, y el *burn-off* de los hydrochars mostró una clara tendencia con la concentración del agente activante usado. En todos los materiales pirolizados fue notable el grado de carbonización de acuerdo con la relación C/H (57-83). Sorprendentemente, el pyrochar TW-C mostró la mayor capacidad de adsorción comparado con los hydrochars y carbones activados y el modelo cinético de Elovich fue el modelo que mejor ajustó a los resultados de adsorción con todos los materiales.

AGRADECIMIENTOS: Los autores de este trabajo agradecen a la FCT (Fundação para a Ciência e a Tecnologia, Portugal) por el financiamiento nacional FCT/MCTES y al CIMO (UIDB/00690/2020).

REFERENCIAS:

- 1- J.L. Diaz de Tuesta, M.C. Saviotti, F.F. Roman, G.F. Pantuzza, H.J.F. Sartori, A. Shinibekova, M.S. Kalmakhanova, B.K. Massalimova, J.M.T.A. Pietrobelli, G.G. Lenzi, H.T. Gomes, J. Environ. Chem. Eng. 9 (2021) 105004.
- 2- F.F. Roman, J.L. Diaz de Tuesta, P.Praça, A.M.T. Silva, J.L. Faria, H.T. Gomes, J. Environ. Chem. Eng. 9 (2021) 104888.
- 3- J.L. Diaz de Tuesta, A.M.T. Silva, J.L. Faria, H.T. Gomes, Environ. Sci. Pollut. Res. 27 (2020) 20770–20785.
- 4- J.L. Diaz de Tuesta, A.M.T. Silva, J.L. Faria, H.T. Gomes, Chem. Eng. J. 347 (2018) 963–971.

CARACTERIZACIÓN DE LA CINÉTICA INTRÍNSECA DE LA HIDROGENACIÓN DE CO₂ A METANOL MEDIANTE ESTUDIO TRANSITORIO CON ISÓTOPOS (SSITKA)

Daviel Gómez, Claudio Candia, Romel Jiménez, Alejandro Karelovic

Laboratorio de Carbono y Catálisis/Departamento de Ingeniería Química/Facultad de Ingeniería/Universidad de Concepción, Concepción, Chile.

INTRODUCCIÓN

El metanol es uno de los productos químicos más valiosos que se puede obtener de la hidrogenación de CO₂ a través del concepto “Power to Fuel”. Además, es considerado un producto químico líquido eficaz para el almacenamiento de H₂. En el 2021 el consumo global de metanol ascendió a cerca de 110 millones de toneladas al año, con un crecimiento de 5.2% en los últimos 5 años¹. Los desafíos actuales en la hidrogenación de CO₂ a metanol residen en la búsqueda de catalizadores que sean capaces de aumentar la velocidad de reacción a bajas temperaturas y presiones, y mejorar la selectividad hacia el metanol². SSITKA es una técnica que entrega información valiosa sobre la superficie del catalizador y los mecanismos de reacción en condiciones realistas de estado estacionario para un diseño óptimo de catalizadores y reactores³. Por tanto, se plantea como objetivo de este trabajo, estudiar y cuantificar a nivel molecular, los parámetros cinéticos de la hidrogenación de CO₂ sobre catalizadores de Cu y promovidos con Zn o Ga.

METODOLOGÍA:

Los catalizadores Cu, CuGa y CuZn soportados en sílice (carga de Cu de 10% wt constante y relación molar Promotor/(Cu+Promotor) de 0.2) se prepararon mediante el método de impregnación húmeda incipiente modificado con trietanolamina (TEA). Se caracterizó mediante TEM utilizando un equipo JEOL/JEM-1200 EX II. La hidrogenación de CO₂ se desarrolló en un reactor de lecho fijo en operación diferencial. ~0.2 g de catalizador se redujo in situ, en H₂ (30 ml min⁻¹) a 300°C (5°C min⁻¹) por 1 h. La reacción se desarrolló a 220-280°C, 3.3 bar y H₂/CO₂ = 6 (20 ml min⁻¹). El efluente se analizó en línea con GC (GC-SRI8610C) equipado con TCD, FID y FIDm (provisto de un metanizador). Los experimentos SSITKA se desarrollaron a similares condiciones de reacción y se empleó el isótopo ¹³CO₂. El efluente fue monitoreado por MS (Omnistar GSD 320).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN:

El uso de TEA contribuyó a la formación de nanopartículas de Cu con un tamaño medio de partícula entre 3 y 6 nm, y distribuciones menores a 1.7 nm de desviación estándar. La tasa de formación de metanol fue significativamente baja para los catalizadores Cu y CuGa (indetectables), mientras que el catalizador CuZn mostró ser más activo a estas condiciones de operación. Para la formación de CO (RWGS), el catalizador CuGa fue el menos activo, mientras que el CuZn produjo las mayores tasas. La Figura 1a muestra las respuestas de MS normalizadas de los gases en el efluente en función del tiempo después del cambio isotópico sobre el catalizador de CuZn. Con el incremento de la temperatura se observó un aumento en la actividad de los sitios activos del catalizador, por tanto, una disminución en el tiempo medio de residencia en la superficie (τ) de los intermedios que conducen a los productos (Fig. 1b y c). La presencia de más de un tipo de intermedio para la formación de CO en CuZn se evidenció por la presencia de una cola, que desaparece al mismo tiempo que la señal del

metanol, una probable indicación de que ambos mecanismos comparten intermediarios. Por otra parte, se logró calcular la cobertura de intermediarios, lo que facilitó obtener un valor estimado de sitios activos. El estudio isotópico permitió dilucidar que el Zn promueve la reacción porque genera nuevos sitios activos para la formación de CO y metanol, pero al mismo tiempo reduce la reactividad de los sitios para la RWGS, por tanto, el alto rendimiento a CO se logra por la aparición de una gran cantidad de nuevos sitios. El promotor Ga reduce significativamente la reactividad de los sitios para la RWGS, y genera nuevos sitios activos para producir metanol, lo que explica por qué CuGa ha demostrado ser el catalizador más selectivo hacia metanol. En cambio, el catalizador de Cu mostró sitios altamente reactivos para la RWGS y casi un 100% de selectividad hacia CO. Finalmente, se calculó la E_{app} por SSITKA, que a su vez corresponde a la dependencia directa de la frecuencia de transformación de los intermedios presentes en la superficie con la temperatura, considerando solo aquellos sitios que participan en la reacción. En la Figura 2 se comparan las E_{app} de metanol y CO calculados a partir de un sistema de reacción convencional y SSITKA.

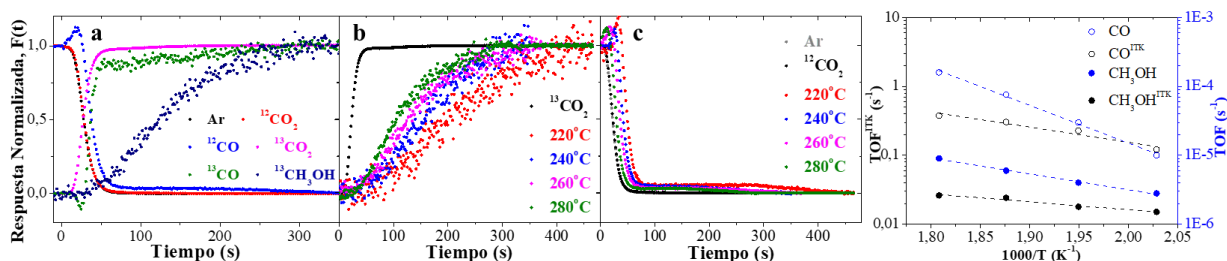


Figura 1. Respuesta normalizada de reactantes y producto después del cambio isotópico en estado estacionario: (a) metanol y CO sobre CuZn, determinados por SSITKA; (b) efecto de la temperatura sobre el tiempo medio de residencia de intermediarios superficiales que conducen a CH₃OH y CO sobre catalizadores de CuZn; (c) reacción sobre el tiempo medio de residencia de intermediarios superficiales que conducen a CH₃OH y CO sobre catalizadores de CuZn.

CONCLUSIONES:

El Zn promueve la reacción a metanol porque genera un gran número de nuevos sitios activos. El promotor Ga reduce significativamente la reactividad de los sitios para la RWGS, haciéndolo el más selectivo a metanol. Se detectó una posible segunda vía de formación de CO en el catalizador de CuZn, a partir de un intermedio en común con el metanol. Se comprobó que solo una pequeña fracción de los átomos de Cu en la superficie (<0.07%) son realmente sitios activos en la hidrogenación de CO₂. Se calcularon las E_{app} a partir de los τ , como un valor cercano a la cinética superficial de la reacción.

AGRADECIMIENTOS: Proyecto FONDECYT 1190178 y beca Doctorado CONICYT 21190800.

REFERENCIAS:

1. Methanol Institute. MMSA Global Methanol Supply and Demand Balance. <https://www.methanol.org/methanol-price-supply-demand/> (2021).
2. Wang, W., Wang, S., Ma, X. & Gong, J. Recent advances in catalytic hydrogenation of carbon dioxide. *Chemical Society Reviews* **40**, 3703–3727 (2011).
3. Ledesma, C., Yang, J., Chen, D. & Holmen, A. Recent Approaches in Mechanistic and Kinetic Studies of Catalytic Reactions Using SSITKA Technique. *ACS Catalysis* **4**, 4527–4547 (2014).

ESTUDIO DFT DE LA ADSORCIÓN DE DIOLES VECINOS SOBRE LA PEROVSKITA DE SrTiO₃ (100)

Gabriel Bernales^a, Ignacio Lizana^a, Gina Pecchi^a, Eduardo J. Delgado^a

^aDepartamento de Físicoquímica, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad de Concepción, Concepción, Chile.

INTRODUCCIÓN

Los estudios relacionados con la conversión de la biomasa como fuente renovable han ido en aumento debido a la creciente demanda del petróleo. Diferentes catalizadores como óxidos metálicos han sido empleados en la conversión de moléculas plataforma provenientes de la biomasa, tales como etilenglicol, propilenglicol, glicerol y butanodiol [1,2], en productos de alto valor agregado. Se ha reportado que en la conversión de alcoholes sobre óxidos mixtos con estructura tipo perovskita (ABO₃) las terminaciones AO o BO₂ modifican las propiedades ácido-base de los átomos superficiales y por ende pueden favorecer la reacción de deshidrogenación o deshidratación del alcohol respectivo, [3,4]. En esta investigación se estudia teóricamente los diferentes modos de adsorción de dioles vecinales derivados de la biomasa sobre las terminaciones SrO y TiO₂ de la perovskita SrTiO₃ (100) utilizando un modelo clusterizado.

METODOLOGÍA:

Se estudió la adsorción de entilen glicol, propilenglicol y 2,3-butanodiol sobre las terminaciones SrO y TiO₂ de la perovskita SrTiO₃. Los cálculos se llevaron a cabo con el software Gaussian 16, utilizando el funcional híbrido B3LYP-D3 y el set de base LANL2MB para la optimización y el set de base LANL2DZ para los cálculos de energía puntual. La super celda de dimensión 4x3x1 fue construida a partir de la replicación de la celda unitaria de SrTiO₃. Cada diol fue ubicado en 3 posibles orientaciones iniciales sobre las terminaciones SrO y TiO₂, para luego ser optimizado. Mediante el cálculo de energía puntual de las estructuras optimizadas se obtuvieron tanto las cargas NBO como las energías de adsorción, calculadas mediante la siguiente ecuación:

$$E_{ads} = E_{Complejo} - (E_{SrTiO_3} + E_{diol})_{aislado}$$

RESULTADOS Y DISCUSIÓN:

Terminación SrO

Los resultados muestran que los dioles son adsorbidos por medio de interacciones electrostáticas entre los oxígenos hidroxílicos y dos átomos de estroncio superficiales, conjuntamente con la interacción de enlace hidrógeno entre grupo hidroxílico del diol y un átomo de oxígeno superficial, Figura 1a. Las cargas NBO de los átomos O_β muestran un cambio desde -0.80 a -0.94, dando cuenta de la interacción antes señalada.

Terminación TiO₂

Por otro lado, la adsorción sobre la terminación TiO₂ se explica únicamente por la interacción entre los oxígenos hidroxílicos del sustrato y los átomos de titanio superficiales. En esta superficie no se observa interacción de enlace de hidrógeno entre los grupos hidroxílicos y los oxígenos superficiales, Figura 1b. Mientras tanto las cargas NBO de los oxígenos hidroxílicos como de los átomos de titanio interactuantes muestran un cambio importante debido a un proceso de transferencia de carga entre estos átomos.

Para cada diol las energías de adsorción por ambas terminaciones fueron cercanas entre sí a pesar de las diferentes formas de adsorción que presentan en cada cara, tabla 1.

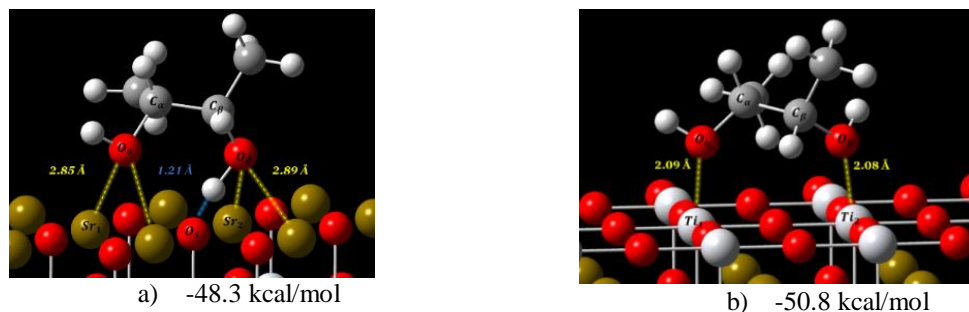


Figura 1. Modos de adsorción representativos mayormente favorecidos para las terminaciones a) SrO y b) TiO₂ en una perovskita SrTiO₃

Tabla 1: Resultados de energía de adsorción para las dos terminaciones SrTiO₃ para cada sustrato

Sustrato	Energía de adsorción kcal/mol	
	SrO	TiO ₂
Etilenglicol	-45,1	-44,3
1,2-propanodiol	-48,3	-49,7
RR-2,3-butanodiol	-48,0	-47,5
RS-2,3-butanodiol	-48,3	-50,8

CONCLUSIONES:

Los valores de energía de adsorción calculados para los tres dioles en las terminaciones SrO y TiO₂ son muy similares entre si (~48 kcal/mol). Sin embargo, las geometrías de los complejos adsorbidos son diferentes debido a la naturaleza química de los átomos superficiales (Sr y Ti) que modifican las propiedades ácido-base superficiales. Estos resultados pueden ser de interés para investigadores involucrados en áreas tales como la valorización de químicos derivados de la biomasa y aquellos interesados en modificar características ácido-base de las superficies de perovskitas.

AGRADECIMIENTOS: Proyecto FONDECYT 1210142 y beca Magister ANID 22211244

REFERENCIAS:

1. Tao, L.-Z.; Chai, S.-H.; Wang, H.-P.; Yan, B.; Liang, Y.; Xu, B.-Q. Comparison of gas-phase dehydration of propane polyols over solid acid–base catalysts. *Catalysis Today* **2014**, *234*, 237-244.
2. Zheng, Q.; Wales, M.D.; Heidlage, M.G.; Rezac, M.; Wang, H.; Bossmann, S.H.; Hohn, K.L. Conversion of 2, 3-butanediol to butenes over bifunctional catalysts in a single reactor. *Journal of Catalysis* **2015**, *330*, 222-237.
3. Foo, G.S.; Polo-Garzon, F.; Fung, V.; Jiang, D.-e.; Overbury, S.H.; Wu, Z. Acid–base reactivity of perovskite catalysts probed via conversion of 2-propanol over titanates and zirconates. *ACS Catalysis* **2017**, *7*, 4423-4434.
4. Huang, R.; Fung, V.; Zhang, Y.; Mullins, D.R.; Wu, Z.; Jiang, D.-e. Understanding Methanol Coupling on SrTiO₃ from First Principles. *The Journal of Physical Chemistry C* **2018**, *122*, 7210-7216.

INCORPORACIÓN DE Al EN LA ESTRUCTURA DE SBA-15: ROL DEL Al EN LA ACIDEZ

J. Gajardo^a, J.Colmenares-Zerpa^{a,b}, F.Gispert-Guirado^c, J.Llorca^d, J.B.O.Santos^e, J.Szanyi^f,
D.S.A. Silva^e, J.A. Silva^e, E.A.U.-González^e, C. Sepulveda^a, M.G. Álvarez^g,
R.J.Chimentão^{a,*}

^aUniversidad de Concepción, Facultad de Ciencias Químicas, Casilla 160c, Concepción, Chile.

^bLaboratorio de Cinética y Catálisis, Facultad de Ciencias, Universidad de Los Andes, Mérida 5101, Venezuela.

^cServei de Recursos Científics, Universitat Rovira i Virgili, Tarragona 43007, España.

^dInstitut de Tècniques Energètiques, Universitat Politècnica de Catalunya, Barcelona 08019, España.

^eUniversidade Federal de São Carlos, Departamento de Engenharia Química, São Carlos, Brasil.

^fInstitute for Integrated Catalysis, Pacific Northwest National Laboratory, Richland, WA 99352, USA.

^gFacultad de Ciencias Químicas, Universidad de Salamanca, Salamanca, España.

INTRODUCCIÓN

La incorporación de Al en la estructura de la sílice mesoporosa (SBA-15) es una estrategia para la creación de sitios ácidos¹. Este estudio reporta la incorporación de Al en la estructura de SBA-15 con evaluación de la relación molar Si/Al en las propiedades fisicoquímicas y superficiales del material.

METODOLOGÍA:

Los materiales fueron preparados por el método de ajuste de pH con modificaciones². Los precursores de Si y Al se añadieron a una solución ácida de Pluronic 123. Tras un primer tratamiento hidrotérmal el pH de la suspensión fue ajustado a 7.5 seguido de un segundo tratamiento hidrotérmal. Las muestras, lavadas y secadas, se calcinaron a 500 °C por 4 h.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN:

La estructura mesoporosa de los materiales se evidenció por las isothermas de tipo IV obtenidas mediante adsorción/desorción de N₂ (Figura 1a). Se observó, además, una deformación del ciclo de histéresis con el aumento de la relación molar Si/Al.

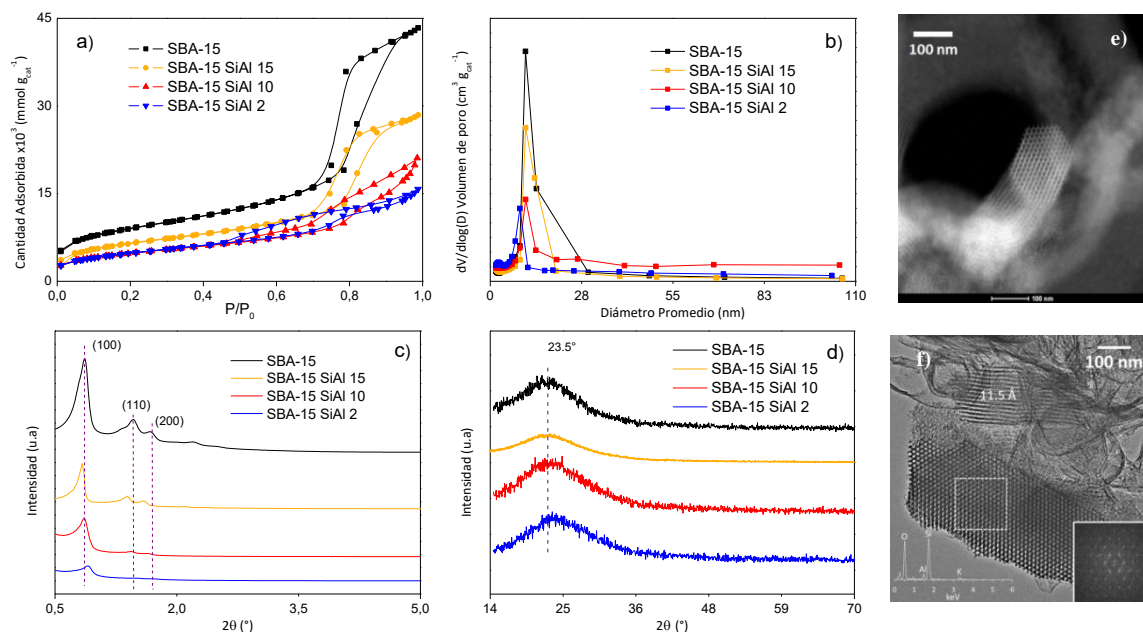


Figura 1. a) Fisisorción de N₂; b) Distribución de d_p; c-d) DRX; e) HRTEM SBA-15; f) SBA-15 SiAl 10. La superficie específica (S_{BET}) y volumen de poros (V_p) disminuyen con la carga de Al (Tabla 1) cambiando sus diámetros (d_p) lo que indica incorporación del Al en la SBA-15.

Tabla 1: Propiedades texturales y estructurales de los materiales

Muestra	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	V _p (cm ³ g ⁻¹)	d _p (nm)	d ₁₀₀ ^a (nm)	a ₀ ^b (nm)	w ^c (nm)
SBA-15	525	1,1	8,4	10,8	12,5	4,1
SBA-15 SiAl 15	382	0,7	7,5	11,4	13,2	6,0
SBA-15 SiAl 10	374	0,6	6,6	11,3	13,0	6,4
SBA-15 SiAl 2	381	0,5	5,1	10,5	12,2	7,1

^a d₁₀₀: distancia interplanar. ^b a₀: parámetro de celda unitaria: a₀ = 2 × d₁₀₀/√3. ^c w: espesor paredes de poro: a₀ - d_p.

Los espectros de adsorción de CO indican cambios inducidos por las especies de aluminio en la SBA-15. Todas las muestras presentan bandas entre 2158-2180 cm⁻¹ debida a los grupos silanoles, junto con un hombro a 2138 cm⁻¹, atribuido al CO débilmente fisisorbido. Los materiales SBA-15 SiAl 10 y 2 muestran una banda adicional a 2230 cm⁻¹ debido a carbonilos situados en especies de Al⁺³ coordinados octaédricamente³. Las medidas de acidez (Tabla 2) indican que una mayor carga de Al aumenta la concentración de los sitios ácidos. La menor relación Si/Al genera, además, sitios ácidos de Brönsted.

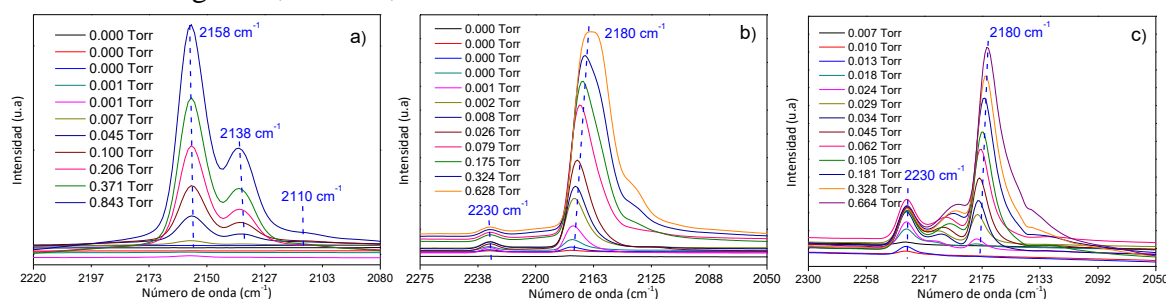


Figura 2. Espectros FT-IR de CO adsorbido a 100 K: a) SBA-15, b) SBA-15 SiAl 10 y c) SBA-15 SiAl 2.

Tabla 2: Medidas de acidez por DTP-NH₃ y FTIR-Py.

Muestra	Cantidad total de NH ₃ (μmol g ⁻¹)	C _{Brönsted} (μmol g ⁻¹)	C _{Lewis} (μmol g ⁻¹)	C _{Lewis/Brönsted}
SBA-15	253	0	0	0
SBA-15 SiAl 15	351	No determinada	No determinada	No determinada
SBA-15 SiAl 10	202	0	3	0
SBA-15 SiAl 2	844	67	43	0,64

CONCLUSIONES:

El aumento de la carga de Al induce un cambio de las propiedades texturales y superficiales de la SBA-15 (número de sitios ácidos y metálicos) sugiriendo la incorporación del Al en la estructura. El aumento de la carga de Al introduce también acidez de Brönsted y Lewis.

AGRADECIMIENTOS: FONDECYT 1180243. Beca Postgrado UdeC.

REFERENCIAS:

- 1- J. A. Cecilia, C. García-Sancho, J. M. Mérida-Robles, J. Santamaría-González, A. Infantes-Molina, R. Moreno-Tost and P. Maireles-Torres, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 83 (2017) 342-354.
- 2- S. Wu, Y. Han, Y.-C. Zou, J.-W. Song, L. Zhao, Y. Di, S.-Z. Liu and F.-S. Xiao, *Chemistry of Materials* 16 (2004) 486-492.
- 3- J. M. Gallo, C. Bisio, G. Gatti, L. Marchese and H. O. Pastore, *Langmuir* 26 (2010) 5791-5800.

DESHIDRATACIÓN DEL GLICEROL EN CATALIZADORES DE Cu SOPORTADOS EN SBA-15 CON DISTINTA RELACIÓN Si/Al

J. Gajardo^a, J.Colmenares-Zerpa^{a,b}, F.Gispert-Guirado^c, J.Llorca^d, C. Sepulveda^a,
M.G. Álvarez^e, R.J. Chimentão^{a,*}

^aUniversidad de Concepción, Facultad de Ciencias Químicas, Casilla 160c, Concepción, Chile.

^bLaboratorio de Cinética y Catálisis, Facultad de Ciencias, Universidad de Los Andes, Mérida 5101, Venezuela.

^cServei de Recursos Científics, Universitat Rovira i Virgili, Tarragona 43007, España.

^dInstitut de Tècniques Energètiques, Universitat Politècnica de Catalunya, Barcelona 08019, España.

^eFacultad de Ciencias Químicas, Universidad de Salamanca, Salamanca, España.

INTRODUCCIÓN

En la deshidratación del glicerol la textura y acidez del soporte son cruciales. La fase activa de Cu es idónea para romper preferentemente los enlaces C-O del glicerol. En este sentido, la SBA-15 resulta un soporte atractivo para la dispersión del Cu debido a su alta superficie específica y acidez modificable mediante su funcionalización con Al¹. En este trabajo, se evaluaron catalizadores de Cu/SBA-15 con diferentes relaciones molares Si/Al (∞ , 2, 10 y 15) en la deshidratación de glicerol en fase líquida.

METODOLOGÍA:

Los catalizadores se prepararon por el método de evaporación de amoníaco² de la mezcla del soporte y la solución amoniacal de cobre. El sólido se secó y calcinó a 400 °C por 4 h. Las reacciones se realizaron en un reactor batch de 500 mL (Reactor Parr 5500) con 300 mg de catalizador (activado por reducción *ex-situ* en flujo de H₂) y 60 g de una solución acuosa al 80% m/m de glicerol a 220 °C, 800 rpm, presurizada con N₂ a 20 bar, durante 5 h. Las alícuotas de la reacción se analizaron por HPLC y GC.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN:

El carácter mesoestructurado y la regularidad estructural de la SBA-15 fueron preservadas tras la deposición del Cu (Figura 1 a-f). La disminución en los valores de los parámetros texturales (Tabla 1) se fundamenta en dos aspectos principales: la carga de Al y la dispersión del Cu en la SBA-15. La deformación del ciclo de histéresis y la caída en la intensidad de las reflexiones de DRX (ángulos bajos) señalan una pérdida de la simetría y un cambio en la morfología de los poros de la SBA-15, atribuidas principalmente a las cargas crecientes de Al³. Además, mediante DTP-NH₃ se observaron cambios en la proporción de sitios ácidos con la adición del Al y mediante titulación de N₂O fue notada una variación del número de sitios metálicos de Cu en superficie del catalizador (Tabla 1).

Tabla 1: Propiedades texturales, estructurales y químicas de los catalizadores

Catalizador	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	V _P (cm ³ g ⁻¹)	d _p ^a (nm)	d ₁₀₀ ^b (nm)	a ₀ ^c (nm)	w ^d (nm)	DTP-NH ₃ (μmol g ⁻¹)	N ₂ O (μmol g ⁻¹)
Cu/SBA-15	273	0,78	11,4	10,9	12,6	4,2	990	332
Cu/SBA-15 SiAl 15	208	0,44	8,5	11,4	13,2	4,7	772	192
Cu/SBA-15 SiAl 10	204	0,45	8,8	11,2	12,9	4,1	764	201
Cu/SBA-15 SiAl 2	163	0,30	7,3	10,6	12,2	4,9	1629	103

^a d_p: diámetro de poro. ^b d₁₀₀: distancia interplanar. ^c a₀: parámetro de celda unitaria: a₀ = 2 × d₁₀₀/√3. ^d w: espesor paredes de poro: a₀ - d_p.

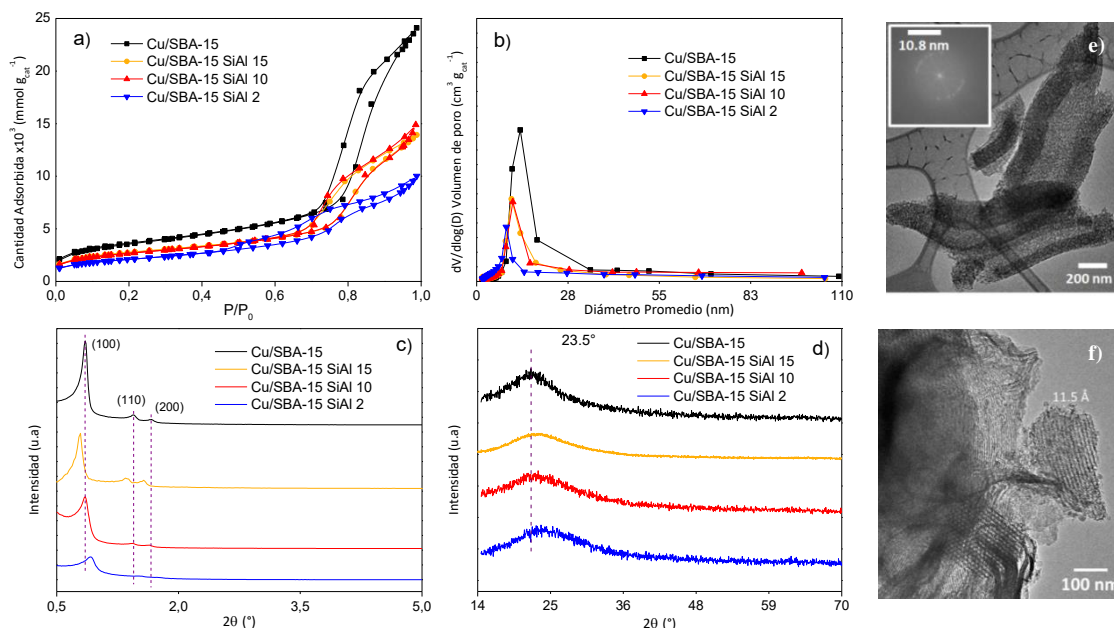


Figura 1. a) Isotermas de fisisorción de N_2 ; b) distribución de tamaño de poros; c) y d) patrones DRX ángulos bajos y ángulos altos. Imágenes HRTEM de las muestras e) Cu/SBA-15 y f) Cu/SBA-15 SiAl 10.

La máxima conversión de glicerol se obtuvo con la razón molar Si/Al 15. El acetol es el producto mayoritario y su rendimiento disminuye a menores razones molares (Figura 2). La formación de acetol depende del balance entre acidez y número de átomos de Cu expuestos.

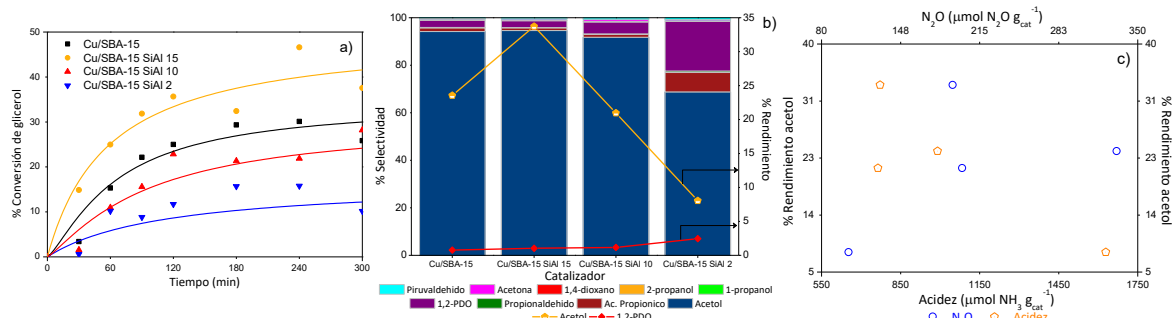


Figura 2. a) Conversión del glicerol; b) selectividad y rendimiento: acetol y 1,2-PDO a los 120 min. de reacción; c) relación entre rendimiento de acetol con la cantidad de sitios ácidos y átomos de Cu superficiales.

CONCLUSIONES:

La textura, proporción de sitios ácidos y disponibilidad de átomos de Cu en superficie son dependientes de la relación molar Si/Al en el catalizador, influyendo en la conversión del glicerol y en el rendimiento hacia el acetol, por posible implicación de procesos de desactivación asociados a depósitos de carbono que estén regulados por estas propiedades.

AGRADECIMIENTOS: Proyecto FONDECYT 1180243. Beca Postgrado UdeC.

REFERENCIAS:

- 1- P. Verma, Y. Kuwahara, K. Mori, R. Raja and H. Yamashita, *Nanoscale* 12 (2020) 11333-11363.
- 2- L. Chen, P. Guo, M. Qiao, S. Yan, H. Li, W. Shen, H. Xu and K. Fan, *J. Catal.* 257 (2008) 172-180.
- 3- S. Xing, P. Lv, J. Fu, J. Wang, P. Fan, L. Yang and Z. Yuan, *Microporous and Mesoporous Materials* 239 (2017) 316-327.

ESTUDIO DE LA HDO DEL GUAIACOL SOBRE CATALIZADORES MONO Y BIMETÁLICOS (Ni/Co) SOPORTADOS SOBRE OXIDOS DE GRAFENOS REDUCIDOS: EFECTO DE LA FUNCIONALIZACIÓN DEL SOPORTE

Elodie Blanco,^{a,b,c} Damarys Carrales-Alvarado,^d Ana Belen Dongil,^d Néstor Escalona,^{a,b,c}

^a Pontificia Universidad Católica de Chile, Departamento de Ingeniería Química y Bioprocesos.

^b Pontificia Universidad Católica de Chile, Facultad de Química.

^c Nucleo Millennium en Procesos Catalíticos para la química sustentable (CSC), Santiago (Chile)

^d Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC, Cantoblanco, 28049 Madrid, España

*elblanco@uc.cl

INTRODUCCIÓN

La producción de materiales para la industria química a partir de la biomasa ha adquirido relevancia en los últimos años, debido al impacto que posee sobre el medio ambiente las emisiones de CO₂ derivadas de la industria petroquímica; adicionalmente, el uso de fuentes renovables para la preparación de estos materiales permite su valorización. Un proceso que se ha utilizado para valorizar los residuos, es la síntesis del bio-oil a través de la pirólisis de la biomasa. Sin embargo, el bio-oil debe ser mejorado debido a su alto contenido de oxígeno, inestabilidad y bajo poder calorífico. Una vía para mejorar el bio-oil es mediante la hidrodesoxigenación (HDO)¹. La reacción de la HDO puede ser llevada sobre distintas familias de catalizadores como los metales nobles, no nobles, óxidos, sulfuros, nituros, fosfuros o carburos.² Los catalizadores basados en metal nobles son por lo general los más activos y estables, sin embargo son escasos y caros. Por lo tanto, los metales no nobles (Ni, Co, Cu) podrían representar una alternativa ya que son más abundantes, para ello, hay que mejorar la actividad y estabilidad en condiciones de reacción. Dos estrategias podrían estar empleadas como el uso de sistemas bimetalicos o promoción del soporte. En ese trabajo, se evaluaron y compararon las propiedades catalíticas en la HDO de guaiacol de catalizadores basados en Ni y Co (monometalicos y bimetalicos) soportados sobre óxidos de grafeno reducido (GOr) dopado o no con nitrógeno (N).

METODOLOGÍA:

Los catalizadores fueron sintetizados por impregnación a humedad incipiente y caracterizados por DRX, fisisorción de N₂, quimisorción de CO, TPR-MS, XPS y TEM. Las propiedades catalíticas de los materiales en la reacción de HDO del guaiacol fueron realizada en un reactor cerrado de 100 mL con agitación, equipado con un toma muestra usando como solvente el n-dodecano. La reacción realizada bajo 50 bar de H₂ a 300°C durante 4h y muestras fueron tomadas a distintos tiempos.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN:

Las propiedades físico-químicas de los catalizadores así como las actividades catalíticas están presentadas en la Tabla 1. La tabla 1 muestra que la funcionalización del soporte por N no mejora la dispersión del metal (TEM). Sin embargo, se observaron cambios en las propiedades electrónicas (XPS) de los metales lo que se tradujo en una mejor actividad catalítica. En el caso de los sistemas bimetalicos, un sinergismo entre ambos metales fue observado atribuido a efecto electrónico. Ese efecto fue más pronunciado en el caso del soporte no dopado.

Tabla 1: Propiedades físico-químicas y catalíticas de los materiales preparados

Catalyst	dp (nm)-TEM	CO uptake ($\mu\text{mol/g}$)	Ni 2p 3/2 (eV)	Co 2p 3/2 (eV)	r^0 ($10^{-5}\text{mol g}^{-1}\text{s}^{-1}$)	TOF (min^{-1})
Ni/GOr	5.2 \pm 0.6	300	855.3	-	1.2	0.199
Ni/GOr-N	5.1 \pm 0.7	234	854.5	-	3.4	0.412
Co/GOr	6.0 \pm 0.5	69	-	780.6	2.4	0.371
Co/GOr-N	6.2 \pm 0.4	37	-	780.2	1.8	0.277
NiCo/GOr	4.7 \pm 0.7	297	855.6	781.0	4.5	0.569
NiCo/GOr-N	4.9 \pm 0.7	109	854.7	780.3	5.1	0.815

Con respecto a la distribución de productos (Figura 1), los catalizadores basados en Ni fueron más hidrogenantes, generando ciclohexanol como producto principal, en cambio los demás catalizadores fueron selectivos hacia la formación de fenol. El dopaje con N solo generó modificaciones de los sitios activos en el caso de los catalizadores basados en Ni y los bimetálicos, se observó mayor selectividad hacia productos completamente desoxigenados (ciclohexano, ciclohexeno y benceno).

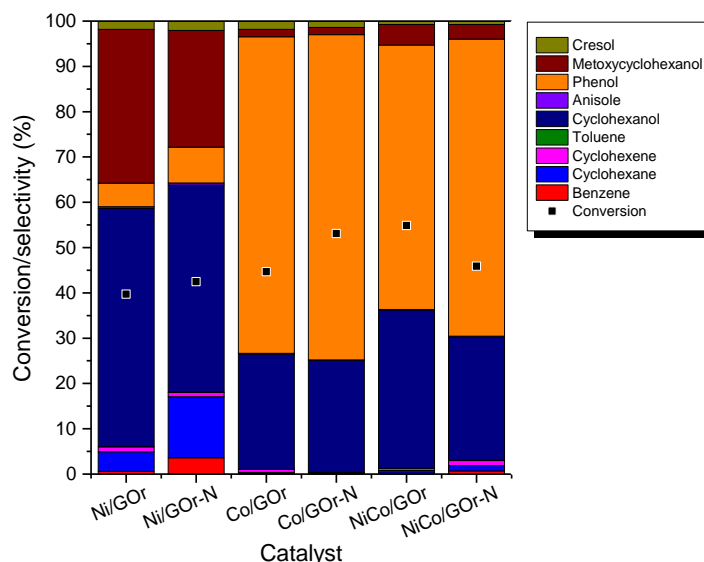


Figura 1. Comparación de las propiedades catalíticas

CONCLUSIONES:

El dopaje del soporte mejoró la actividad de los catalizadores. Esa mejora se atribuyó a un efecto de carga generado por los sitios básicos del N. Por otra parte, un sinergismo entre Ni y Co pudo ser observado tanto en el soporte dopado como no dopado. No obstante, ese efecto fue menor en el caso del soporte dopado debido a efectos adicionales inducidos por el N.

AGRADECIMIENTOS: Proyecto FONDECYT 3170072 y 1180982 y Núcleo milenio NCN17_040

REFERENCIAS:

- Zakzeski, J.; Bruijninx, P. C. A.; Jongerius, A. L.; Weckhuysen, B. M., *Chem. Rev.* **2010**, *110* (6), 3552-3599.
- Saidi, M.; Samimi, F.; Karimipourfard, D.; Nimmanwudipong, T.; Gates, B. C.; Rahimpour, M. R., *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7* (1), 103-129.

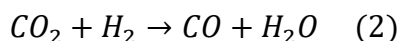
MICROREACTORES COMO UNA POTENCIAL ALTERNATIVA EN POWER-TO-GAS

Ismael Fuentes^a, Francisco Gracia^a.

^a Depto. de Ingeniería Química y Biotecnología, FCFM, Universidad de Chile, Beauchef 851, Santiago, Chile

INTRODUCCIÓN

En la COP21 se acordó reducir las emisiones de gases de efecto invernadero para mantener el aumento de temperatura global inferior a 2 K¹; para ello, una alternativa es convertir el CO₂ en productos químicos valorizables, tal como el gas natural sintético (SNG) a partir de la metanación de CO₂ (1), que puede actuar simultáneamente con la reacción water gas shift inversa^{2,3} (RWGS) (2).



Por otro lado, la tecnología Power-to-Gas (PtG) es una alternativa para convertir la electricidad excedente de fuentes de energías renovables (eólica, solar, entre otras) en energía química almacenable, las que presentan un crecimiento exponencial y problemas de almacenamiento^{1,4}. Se ha demostrado que los microreactores han presentado mayores conversiones en otras reacciones respecto a reactores convencionales⁵, debido a su alta razón superficie/volumen que permite mayores velocidades de transferencia de masa y calor⁶. En este trabajo se demuestra que el uso de microreactores aumenta la conversión respecto a reactores convencionales en metanación de CO₂ a partir de la comparación entre las fuerzas difusivas y advectivas, lo que representa una ventaja en el contexto de PtG.

METODOLOGÍA:

El fluido de entrada a simular y modelar numéricamente correspondió a una mezcla H₂/CO₂=4 y el microreactor constó de 80 canales con dimensiones 0,45x0,15x50 (mm³), y 0,04 (mm) de espesor de catalizador Ru-Cs/Al₂O₃ (Fig.1). La resolución de la ecuación de continuidad de especies se realizó con el comando ode45 disponible en Matlab.



Figura 1: Diagrama de microcanal usado en modelación

RESULTADOS Y DISCUSIÓN:

Se evaluó una ecuación unidimensional de continuidad para las especies involucradas en la metanación de CO₂, dada por la ecuación (3)⁷, con el objetivo de comparar la conversión de CO₂ a CH₄ utilizando diferentes tecnologías (inicialmente no definidas), una donde las fuerzas difusivas son predominantes y otra donde predominan las fuerzas advectivas.

$$0 = D_{ef}\rho \frac{d^2 y_i}{dz^2} - v_z \rho \frac{dy_i}{dz} + M_{mix} R_i = 0 \quad (3)$$

D_{ef} es el coeficiente de difusión efectivo, ρ y M_{mix} la densidad y masa molar promedio del gas respectivamente, v_z es la velocidad del gas en el eje longitudinal y R_i es la ecuación cinética del componente i . La ecuación cinética es propuesta en la investigación de Chiuta².

La Figura 2 presenta las conversiones considerando sólo la difusión másica y sólo la advección másica en cada tecnología respectiva, con una cantidad fija de catalizador y un área transversal total equivalente. Se observan conversiones de CO₂ más altas al considerar solo la difusión en comparación al considerar solo la advección. Además, un aumento en el flujo produce una disminución en la conversión cuando se consideran solo las fuerzas advectivas, lo cual es una desventaja desde una perspectiva industrial. A altas temperaturas (~440°C), la conversión comienza a ser controlada por el equilibrio termodinámico.

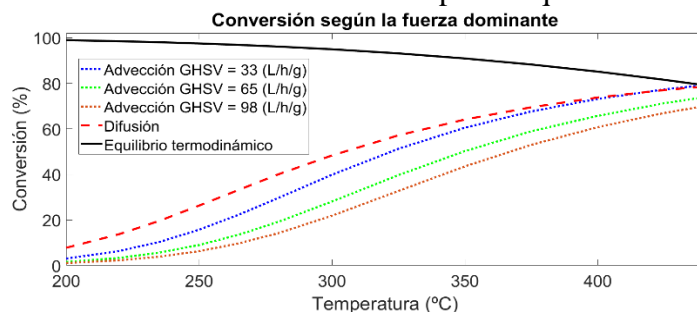


Figura 2: Conversiones de CO₂ por fuerzas difusivas versus fuerzas advectivas

Para lograr que dominen las fuerzas difusivas por sobre las advectivas se requiere un bajo número de Péclet, definido como $Pe = v_z d_H / D_{eff}$, en que d_H es el diámetro hidráulico. Se comparó el número de Péclet de un microreactor real, Pe_m , respecto al de un reactor de área transversal equivalente, Pe_r , (a un GHSV fijo). Si se considera la configuración del microreactor se calcula una razón de $Pe_m/Pe_r \geq 14$ debido a su menor diámetro hidráulico, por lo que las fuerzas difusivas son al menos 14 veces mayores en un microreactor respecto a un reactor convencional de lecho fijo y; por lo tanto, alcanza mayores conversiones de CO₂.

CONCLUSIONES:

Se simularon mayores conversiones de CO₂ (y producción de CH₄) al considerar la prevalencia de la difusión, y un efecto inhibitorio del flujo sobre la conversión al dominar las fuerzas advectivas. A altas temperaturas la conversión comienza a ser controlada por la termodinámica. Las fuerzas difusivas en los microreactores son mayores que en un reactor convencional a un GHSV equivalente, lo que representa una mayor capacidad de conversión de CO₂ en CH₄. Así, los microreactores son una alternativa promisoriosa en PtG.

AGRADECIMIENTOS: Este trabajo fue financiado por ANID/ Programa de becas/ DOCTORADO NACIONAL/ 2018 – 21180832, y por Proyecto Fondecyt 1201468.

REFERENCIAS:

- 1- J. Lefebvre, S. Bajohr, T. Kolb, Renewable Energy, 151 (2020) 118-136.
- 2- S. Chiuta, D. Bessarabov, N. Engelbrecht, R. Everson, H. Neomagus, Chemical Engineering Journal, 313 (2017) 847-857.
- 3- A. Bengaouer, I. Champon, A. Chaise, S. Thomas, A. Roger, Journal of CO2 utilization, 34 (2019) 256-265.
- 4- K. Luo, L. Sun, J. Fan, Fuel, 231 (2018) 85-93.
- 5- S. Devahastin, K. Bawornruttanaboonya, A. Mujumdar, N. Laosiripojana, Int J Hydrog Energy 43 (2018) 13237-13255
- 6- C. Soares, R. Peralta, L. Andrade, L. Angelo, A. Mendes, N. Padoin, AIChE Journal 62 (2016) 2794-2802.
- 7- M. Karakaya, A. Avci, Int J Hydrogen Energ 36 (2011) 6569-6577.

ETAPAS DETERMINANTES DE LA SELECTIVIDAD DURANTE LA METANACIÓN DE CO₂ SOBRE CATALIZADORES MONO Y BIMETÁLICOS Ni-Co

Francisco Villagra-Soza^a, Sebastian Godoy^a, Alejandro Karelovic^a, Romel Jiménez^a

^a Carbon and Catalysis Laboratory (CarboCat), Department of Chemical Engineering, Universidad de Concepción, Chile.

INTRODUCCIÓN

El aumento de la concentración de CO₂ atmosférico es una de las principales causas del cambio climático. El proceso de captura y utilización de CO₂ muestra la mayor proyección dentro de las estrategias de mitigación, por su atractivo económico y ambiental¹, proyectándose como una vía eficiente para introducir las energías renovables a la cadena de valor. El proceso de hidrogenación de CO₂ presenta un gran desafío, por la estabilidad termodinámica que posee el CO₂². Por otro lado, la producción de CH₄ puede llevarse a cabo en condiciones moderadas de temperatura y presión, además permite su almacenamiento y transporte integrado a la infraestructura actual³. La implementación de este proceso requiere del diseño racional de catalizadores, donde es necesario un profundo conocimiento del mecanismo de reacción y las etapas limitantes de formación de sus productos.

Se estudió la reacción de hidrogenación de CO₂ sobre catalizadores mono y bimetálicos Ni-Co a través de mediciones cinéticas, intercambio isotópico (KIE) y espectroscopía IR. El análisis cinético permitió plantear un mecanismo de reacción y derivar un modelo cinético consistente. Los resultados de este trabajo y su interpretación aportan a la comprensión del mecanismo de metanación de CO₂ y deberían ser útiles para el diseño inteligente de catalizadores activos y selectivos para esta reacción.

METODOLOGÍA:

Se prepararon catalizadores mono y bimetálicos de Ni, Co y Ni-Co soportados sobre SiO₂ mediante el método de impregnación a humedad incipiente, variando las proporciones de Ni y Co. Los catalizadores se caracterizaron mediante TEM y XRD. El estudio cinético se llevó a cabo en un reactor de lecho fijo en operación diferencial, sin limitaciones de transporte, con control de temperatura y flujos másicos. La composición de los gases de salida fue medida mediante un cromatógrafo de gases. El KIE (r_{H}/r_{D}) se llevó a cabo en el mismo sistema, sustituyendo la alimentación de H₂ por D₂. Se llevaron a cabo experimentos Operando-FTIR sobre pastillas de catalizador soportadas en una celda de reacción dentro de un espectrómetro FTIR. Los gases de salida se analizaron mediante un espectrómetro de masas (MS)

RESULTADOS Y DISCUSIÓN:

La caracterización de los catalizadores mediante las técnicas XRD y TEM confirmó una dispersión similar (~20%) de la fase metálica en todos ellos, descartando un eventual efecto de la sensibilidad estructural de la reacción⁴. Ensayos in-situ IR de segregación inducida por adsorbato (CO), permitieron demostrar la formación de la fase bimetálica. La TOF_{CH₄} mostró un efecto negativo (anti-sinérgico) con la formación de la aleación, respecto a los catalizadores monometálicos, mientras la TOF_{CO} evidenció un aumento proporcional al contenido de Co (Fig. 1a). El análisis cinético mostró que los órdenes aparentes respecto a P_{H₂} y P_{CO₂} y las energías de activación son distintos para la formación de CO y CH₄ ($r_{CH_4} = k_{CH_4} P_{H_2}^{-0.5} P_{CO_2}^0$ y $r_{CO} = k_{CO} P_{H_2}^0 P_{CO_2}^{-0.5}$), indicando que ambas rutas no comparten la misma etapa

limitante de velocidad (RDS). El estudio del efecto cinético de isótopo coincide con lo observado en el análisis cinético, Fig. 1a. Se confirma que no existe participación del H^* en la RDS de formación de CO. Por su parte, se obtuvo un KIE inverso en la formación de CH_4 , y órdenes de ~ 0.5 respecto a la P_{H_2} para todos los catalizadores, confirmando la participación del H^* en la RDS. Los ensayos Operando-FTIR evidenciaron la formación de especies CO^* vía disociación directa de CO_2 , y en menor intensidad, carbonatos y formiato (Fig. 1b). Además, se encontró una relación entre la intensidad de las bandas de CO^* y la selectividad de los catalizadores; así el CO adsorbido débilmente (lineal) favorece la formación de $CO_{(g)}$ mientras que el fuerte (multienlace) produce CH_4 (Fig. 1b). Mediante un cambio de alimentación a H_2 se evidenció que el formiato se comporta como espectador de la reacción. La especie CO^* muestra una disminución de intensidad concordante con lo que mostró el MS en la formación de CH_4 al exponerlo a H_2 . De esta manera se demuestra que la cobertura y estabilidad del CO^* determina la actividad de los catalizadores. El rompimiento asistido del enlace C-O mediante H^* sería la RDS de formación de CH_4 , mientras la desorción del CO^* adsorbido débilmente explicaría la formación de $CO_{(g)}$ sin participación del H^* .

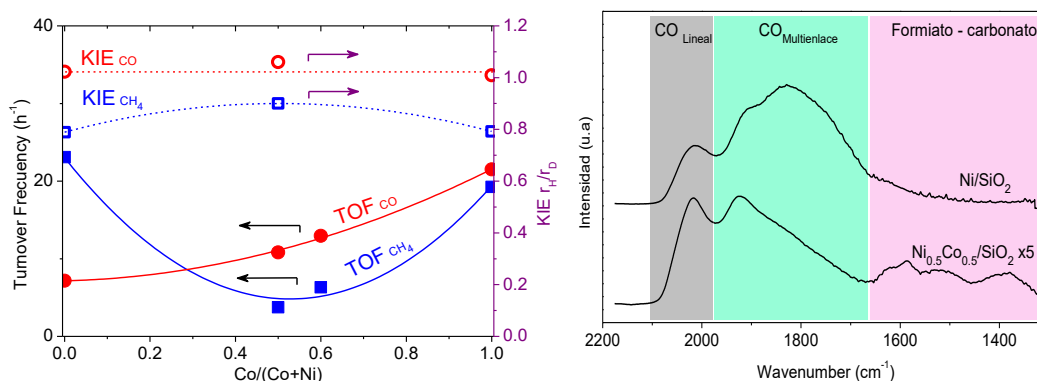


Fig. 1. a) Efecto del contenido de Co en la TOF de CH_4 (■), CO (●) y KIE para formación de CH_4 (□), CO (○) a $250^\circ C$ $1kPaCO_2$ - $25kPaH_2$. b) Espectros FTIR para Ni/SiO_2 y $Ni_{0.5}Co_{0.5}/SiO_2$ a $200^\circ C$ $1kPaCO_2$ - $25kPaH_2$.

CONCLUSIONES:

La formación de una aleación bimetalica Ni-Co mostró un efecto anti-sinérgico en la actividad a CH_4 y una dependencia lineal para $CO_{(g)}$ con el contenido de Co. El estudio cinético e isotópico indicó la participación del hidrógeno en la RDS de formación de CH_4 , la cual se asocia al rompimiento asistido del enlace C-O. En cambio, la velocidad de formación de $CO_{(g)}$ resultó independiente de la P_{H_2} , en coherencia con un $KIE=1$, esto indica que el H^* no participa en su RDS. Se demostró la participación de la especie carbonilo, el cual se formaría por disociación directa del CO_2 . El tipo de adsorción de CO^* (fuerte o débil) sería el responsable de la selectividad hacia CH_4 y CO .

AGRADECIMIENTOS:

Proyectos FONDECYT 1170610, VRID N°2021000183INV y ANID BECAS/DOCTORADO NACIONAL 21210586

REFERENCIAS:

- 1.S. Kattel, P. Liu, and J. G. Chen, *J. Am. Chem. Soc.*, 2017, 139, 9739–9754.
- 2.G. Centi, E. A. Quadrelli, and S. Perathoner, *Energy Environ. Sci.*, 2013, 6, 1711–1731.
- 3.X. Wang, Y. Hong, H. Shi, and J. Szanyi, *J. Catal.*, 2016, 343, 185–195
4. Vogt, C., Groeneveld, E., et al. *Nat. Catal.* 2018, 1, 127–138.

EFECTO DE LA ESTRUCTURA DEL VANADIO EN LA OXIDACIÓN PARCIAL DE METANOL A FORMIATO DE METILO

Gabriel Galdames^a, Cristóbal Lillo^a, Paola Santander^a, Romel Jiménez^a, Alejandro Karelovic^a

^aLaboratorio CarboCat, Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería, Universidad de Concepción.

INTRODUCCIÓN

El formiato de metilo (MF) es un *building block* de química C1 del que se pueden obtener productos como ácido fórmico, N,N-dimetilformamida, formamida y carbonato de dimetilo. El MF es producido actualmente por carbonilación de metanol en fase líquida, con desventajas intrínsecas al uso de metóxido de sodio como catalizador homogéneo. Se han propuesto diversas vías heterogéneas de producción, donde destaca la oxidación parcial de metanol. Sin embargo, aún no hay total claridad sobre el efecto de las características estructurales y propiedades fisicoquímicas sobre la actividad de la reacción. De esta forma, el objetivo de este trabajo fue estudiar preliminarmente el efecto de la temperatura y de la densidad superficial de vanadio en la cinética de la reacción sobre catalizadores V₂O₅/TiO₂.

METODOLOGÍA:

Los catalizadores fueron preparados por impregnación húmeda incipiente variando el contenido superficial de vanadio en superficie (0.5, 2.5, 8, 15 y 25 at. V/nm²). La reacción se estudió en un reactor tubular de lecho fijo instalado dentro de un horno eléctrico. El lecho fue preparado mezclando arena de cuarzo (0.6 g, 150-380 μm) con el catalizador (0.2 g). Previo a la reacción, el catalizador fue sometido a tratamiento bajo flujo de aire (20 ml/min) a 300 °C por 1 hora. La reacción se realizó a 200, 175, 150, 125, 100 y 200 °C, manteniendo 3 horas cada temperatura. Los reactantes fueron metanol (4%), O₂ (4%) y N₂ (92%), con un flujo total de 50 mL/min. El metanol fue alimentado por medio de un saturador ubicado en un baño termostático a 25 °C, utilizando N₂ como gas portador. Las líneas se mantuvieron a 100 °C para evitar la condensación de productos y/o reactivos. La concentración de los reactivos y productos fue medida utilizando un cromatógrafo de gases.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN:

En la figura 1 se observa que la selectividad hacia MF presenta un máximo en 150-175 °C, ya que a temperaturas más bajas el principal producto de reacción sería dimetoximetano (DMM), como fue observado por Kaichev *et al.*¹ A temperaturas mayores a 170 °C, la selectividad disminuye abruptamente producto de reacciones secundarias como la oxidación completa de metanol (CO₂), como fue observado por Busca *et al.*² En cuanto al efecto de la densidad superficial de V, en la figura 2 se observan dos tendencias: hasta a 175 °C, el rendimiento aumenta y se mantiene constante en densidades superficiales mayores a 8-15 V/nm², lo que coincide con la formación de cristales de V₂O₅ observada por XRD; A 200 °C, se observa un máximo en 8 V/nm², lo que indicaría que la fase cristalina V₂O₅ favorece reacciones secundarias del metanol a temperaturas mayores a 175 °C.

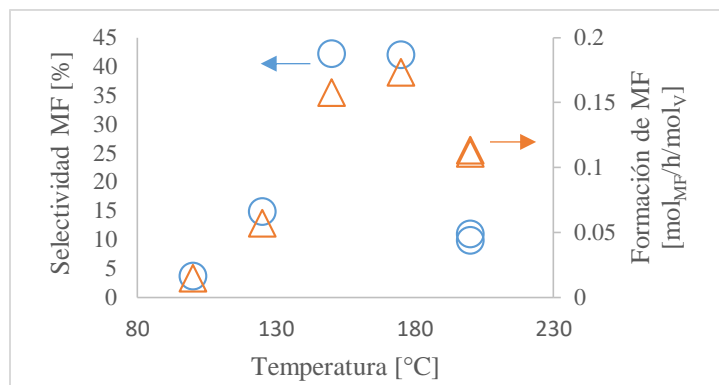


Figura 1: Selectividad y formación de MF en función de la temperatura, en el catalizador 15 V/nm².

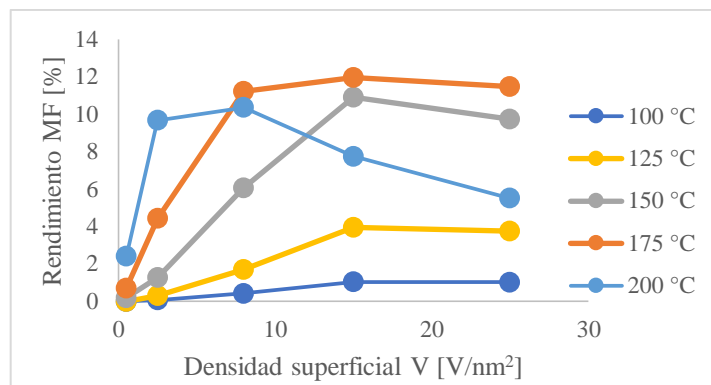


Figura 2: Rendimiento de MF en función de la densidad superficial de vanadio en V₂O₅/TiO₂.

Luego, se calcularon las energías de activación aparente, mostradas a continuación:

Tabla 1: Energías de activación aparente para la formación de MF sobre los catalizadores V₂O₅/TiO₂:

Muestra	Densidad superficial de V [V/nm ²]				
	0.5	2.5	8	15	25
Ea,app [kJ/mol]	83	72	61	61	58

Se observa que la energía de activación aparente disminuye con el aumento del contenido de vanadio en la superficie hasta 8 V/nm², para luego permanecer constante alrededor de 60 kJ/mol, independiente de la densidad superficial de V. Esto significa que la formación de MF se ve favorecida con el aumento del grado de cubrimiento del vanadio hasta que el V₂O₅ comienza a cristalizar. La energía de activación aparente en el catalizador más disperso es similar a la reportada por Wachs *et al.*³ para catalizadores con bajo contenido de vanadio (82 kJ/mol) y a la observada sobre óxido de vanadio sin soportar (84-95 kJ/mol)⁴.

CONCLUSIONES:

La selectividad de MF en la oxidación parcial de metanol depende de la temperatura, siendo máxima entre 150-175 °C. A temperaturas menores se privilegia la formación de DMM y a temperaturas mayores la oxidación completa. La formación de MF es sensible a la estructura, y se ve favorecida a medida que la superficie se cubre con vanadio disperso. Sin embargo, al cruzar el umbral de cristalización, este ya no posee un efecto positivo, como se observa en los valores de E_{a,app}, y favorece las reacciones secundarias a altas temperaturas.

AGRADECIMIENTOS: Beca Doctorado CONICYT año 2020.

REFERENCIAS:

1. Kaichev, V. V. *et al.* Selective oxidation of methanol to form dimethoxymethane and methyl formate over a monolayer V₂O₅/TiO₂ catalyst. *J. Catal.* **311**, 59–70 (2014).
2. Tronconi, E. *et al.* Methyl Formate from Methanol Oxidation over Coprecipitated V–Ti–O Catalysts. *Ind. Eng. Chem. Res.* **26**, 1269–1275 (1987).
3. Deo, G. & Wachs, I. E. Reactivity of Supported Vanadium Oxide Catalysts: The Partial Oxidation of Methanol. *J. Catal.* **146**, 323–334 (1994).
4. Gasser, D. & Baiker, A. Methanol Oxidation on Vanadium Oxide Catalyst Prepared by in Situ Activation of Amorphous Vanadium Pentoxide Precursor. *J. Catal.* **113**, 325–333 (1988).

DETERMINACIÓN DEL POTENCIAL DE REMOCIÓN DE AZUL DE METILENO EN SOLUCIÓN ACUOSA MEDIANTE CARBON DE CUESCO DE PALTA

María Paz Domínguez^a, Reiner Hechenleitner^a, Jeamilette Mendoza^a

^aDepartamento de Ingeniería Química y Ambiental, Universidad Técnica Federico Santa María.

INTRODUCCIÓN

Uno de los sectores que genera más residuos líquidos contaminantes es la industria textil. Para sus procesos productivos esta industria requiere de 100 a 200 L de agua para producir un kilogramo de productos textiles¹. Las aguas residuales resultan altamente contaminadas por la presencia de distintos compuestos la mayoría tóxicos y no biodegradables, entre los cuales se encuentran los colorantes, que son mayoritariamente moléculas orgánicas sintéticas, con alta estabilidad a la luz, al calor y a los agentes oxidantes, que por su compleja estructura molecular dificultan su degradación². Se han analizado diferentes procesos de tratamiento para este tipo de aguas residuales, dentro de los cuales el proceso de adsorción ha demostrado una alta eficiencia, sin embargo posee un alto costo de instalación, operación y mantención especialmente asociado al adsorbente a utilizar (carbón activado), lo que ha motivado la investigación sobre la factibilidad de uso del adsorbente de menor costo³. En este contexto, el objetivo general de este trabajo es determinar el potencial de remoción de azul de metileno utilizando carbones de cuesco de palta como adsorbente.

METODOLOGÍA:

La carbonización se realizó en un horno de atmósfera inerte de nitrógeno (flujo: 70 cm³/min) con una rampa de calentamiento de 5 °C/min con temperatura máxima de 600 y 800 °C, para diámetros nominales de la materia prima (cuesco de Palta Persea Americana variedades Hass y Fuerte) entre 2,38 a 1,19 y 1,19 a 0,50 mm⁴, caracterizándose mediante punto de carga cero y área BET. Se analiza cinética e isoterma de adsorción de azul de metileno en modo batch, utilizando espectrofotometría UV-Visible para cuantificar la concentración del analito de interés.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN:

Los resultados presentados en la figura 1 muestran que observa que los carbones obtenidos a 800°C tienen una capacidad de remoción mucho mayor que los carbones a 600°C. En tanto que para los carbones de distinto tamaño se observa que para el menor tamaño se presenta una capacidad de remoción mayor. En tanto que del análisis de cinética (figura 2) se observa que el carbón obtenido a 800°C remueve el azul de metileno por completo en 190 minutos mientras que el carbón obtenido a 600 °C luego de 24 horas presenta una concentración de 1,84 mg·L⁻¹, (porcentaje de remoción 81,6%). Esto indica que la mayor capacidad de remoción se obtiene con el carbón obtenido a mayor temperatura. El análisis de efecto de tamaño de partícula muestra iguales tendencias para ambos casos estudiados. Sin embargo, se observa una mayor capacidad de remoción para el menor tamaño de partícula (porcentaje de remoción de 81,6%) en comparación con el de mayor tamaño (61,8%). Estos resultados son mayores respecto de los reportados para carbones activados de cuesco de palta utilizados para la remoción de metales⁵.

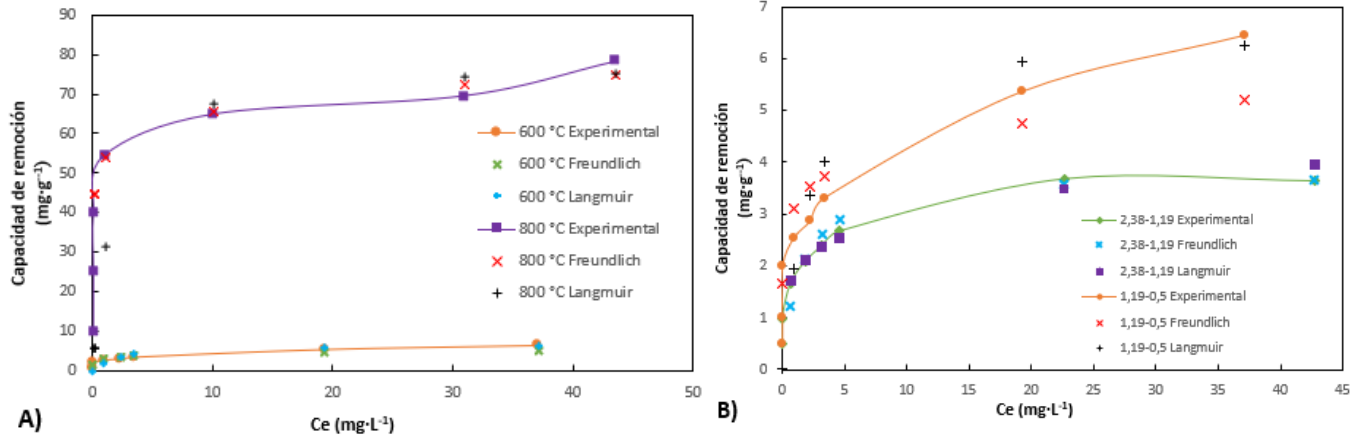


Figura 1: Isothermas de adsorción de azul de metileno A) efecto temperatura (tamaño de partícula: 1,19-0,5 mm) B) efecto tamaño de partícula (temperatura de carbonización: 600°C)

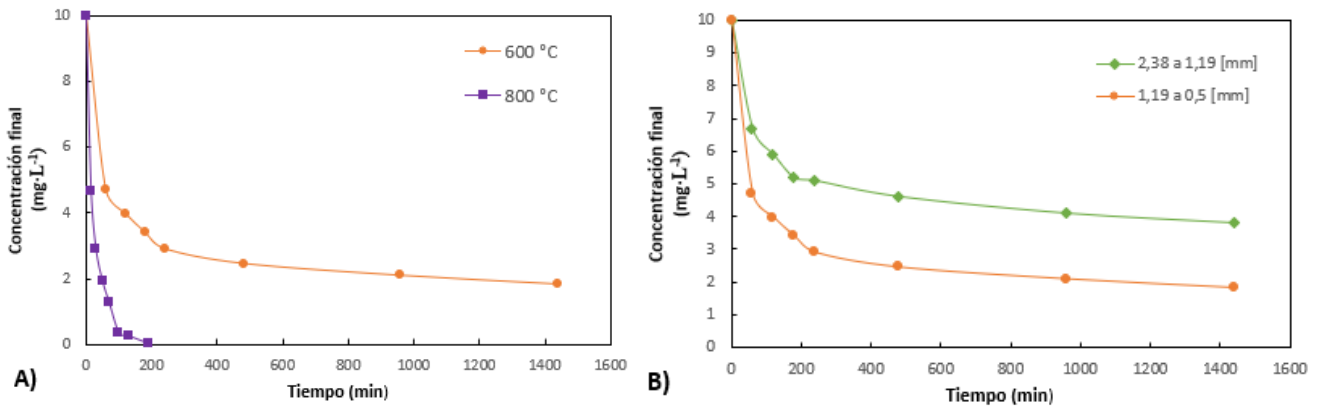


Figura 2: Concentración de azul de metileno en función del tiempo. A) Efecto de la temperatura (tamaño de partícula 1,19-0,5 mm) B) Efecto tamaño de partícula (Temperatura de carbonización: 600°C)

CONCLUSIONES:

Se observa un mayor efecto de la temperatura de carbonización que del tamaño de partícula respecto de la capacidad de remoción de los carbones, siendo esta característica similar o mayores a los valores reportados por carbones y carbones activados obtenidos a partir de otras biomásas residuales. Estos resultados indican que los carbones de cuesco de palta presentan potencial para la remoción de azul de metileno

REFERENCIAS:

- 1- Carvalho J.C., Bessegato G.G. y Zanoni M.V. (2016). Water Res. 98, 39-46. DOI: 10.1016/j.watres.2016.04.004R.
- 2- Fu Y., Viraraghavan T. (2001) Fungal decolorization of dye wastewaters: a review. Bioresour. Technol, 79, 251– 262
- 3- Crini G. (2006) Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review. Bioresour. Technol. 97, 1061-1085.
- 4- Elizalde-González, M. P., Mattusch, J., Peláez-Cid, A. A. & Wennrich, R. (2007). J of Anal Appl Pyro, 78(1), 185-193. Doi: 10.1016/j.jaap.2006.06.0085555555555555555555
- 5- Bhaumik, M., Choi, H. J., Seopela, M. P., McCrindle, R. I., & Maity, A. (2014). Ind Eng Chem Res, 53(3), 1214–1224. <https://doi.org/10.1021/ie402627d>

DETERMINACIÓN DEL POTENCIAL DE REMOCIÓN CONTINUA DE AZUL DE METILENO EN SOLUCIÓN ACUOSA MEDIANTE CASCARA DE NUEZ

María Paz Domínguez^a, Katherine Figueroa^a, Jeamilette Mendoza^a

^aDepartamento de Ingeniería Química y Ambiental, Universidad Técnica Federico Santa María.

INTRODUCCIÓN

Uno de los sectores que genera más residuos líquidos contaminantes es la industria textil. Para sus procesos productivos esta industria requiere de 100 a 200 L de agua para producir un kilogramo de productos textiles¹. Las aguas residuales resultan altamente contaminantes por la presencia de distintos compuestos, siendo uno de los principales los colorantes. Para la remoción de estos contaminantes los procesos de adsorción han demostrado una alta eficiencia, sin embargo, el alto costo de instalación, operación y mantención especialmente asociado al adsorbente a utilizar (carbón activado), ha motivado la investigación sobre la factibilidad de uso del adsorbente de menor costo² siendo los residuos agroindustriales materiales que han mostrado eficiencias de remoción competitivas con los carbones activados convencionales³. En este contexto, el objetivo general de este trabajo es determinar el potencial de remoción de azul de metileno en un sistema continuo utilizando cáscara de nuez de nogal común (*Junglans Regia*) tipo Chandler.

METODOLOGÍA:

La materia prima se acondiciona y se reduce de tamaño hasta obtener dos fracciones: (a) 2,36 – 1,18 mm y b) 1,18 – 0,6 mm. Los experimentos se realizan en una columna de vidrio (d.int.3,5 cm, 30 cm de largo), alimentada con una solución de azul de metileno desde la parte superior (caudal alimentación de 15 mL/min)⁴. Se analiza en duplicado, el efecto de concentración de adsorbato, altura de lecho y efecto de tamaño de partícula. Las muestras se obtienen en la salida inferior de la columna. La concentración de azul de metileno se determina por espectrofotometría UV-Visible.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN:

Como se muestra en la figura 1, el aumento en la concentración inicial de azul de metileno provoca un efecto en la velocidad y tiempo de saturación de la columna⁵, obteniendo valores similares a los reportados en la literatura para otros bioadsorbentes³, en tanto que respecto de la altura del lecho, se observa que al incrementar la altura del lecho de la columna, el tiempo de ruptura se incrementa de forma concordante a lo reportado en el estado del arte^{5,6} para otros tipos de biomásas utilizadas como adsorbentes. Es importante señalar que se evidencian escalones en la curva CTB_10, generado por efectos de canalización observados en el trabajo experimental, que afecta la linealidad de la curva de ruptura, provocando una disminución en la remoción al existir áreas muertas de transferencia de materia. Respecto del tamaño de partícula, se observa en la figura 2 que el tiempo de ruptura disminuye notablemente al aumentar el tamaño, pasando de 11,5 h para el tamaño B a 1,7 h para el tamaño A, al igual que la cantidad de azul de metileno tratado (de 1377 mg a 234 mg) y la remoción (81,24% a 71,95%).

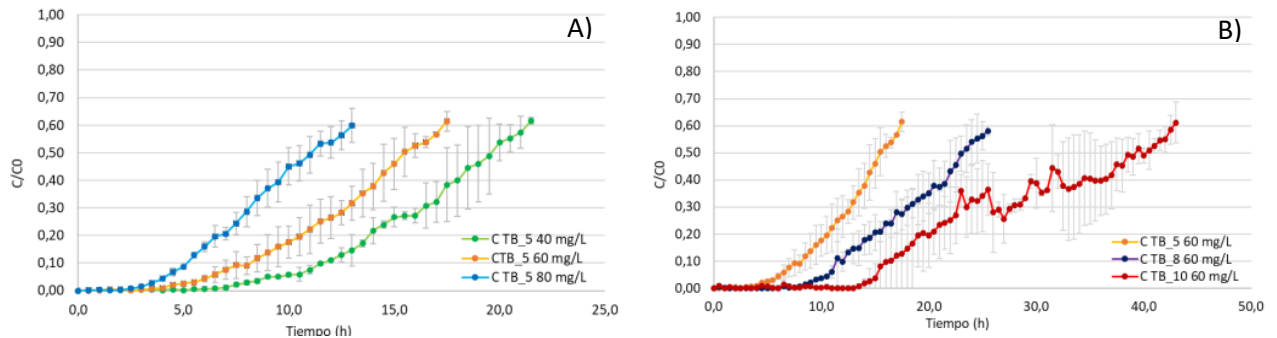


Figura 1: Curvas de ruptura para diámetro nominal de adsorbente de 1,18 – 0,6 mm A) distintas concentraciones iniciales de azul de metileno B) distintas alturas de lecho (5-8-10 cm)

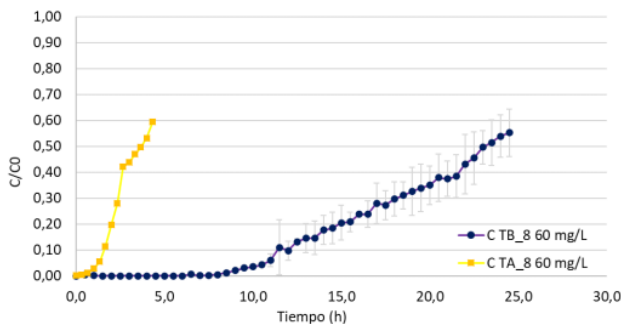


Figura 2: Curvas de ruptura de los distintos tamaños en estudio para una columna con un lecho de 8 cm y una concentración inicial de azul de metileno de 60 mg/L

CONCLUSIONES:

Se observa que la capacidad de adsorción aumenta al disminuir el tamaño de partícula del adsorbente y al incrementar la concentración de alimentación de la columna y disminuye al utilizar una mayor altura de lecho debido a la formación de canalizaciones que no permiten utilizar todo el adsorbente disponible. Los resultados permiten sugerir que existe potencial de uso de las cascadas de nuez de nogal común (*Juglans Regia*) tipo Chandler como biosorbente para remoción de azul de metileno

REFERENCIAS:

- 1- Carvalho J.C., Bessegato G.G. y Zanoni M.V. (2016). *Water Res.* 98, 39-46. DOI: 10.1016/j.watres.2016.04.004R.
- 2- Crini G. (2006) Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review. *Bioresour. Technol.* 97, 1061-1085.
- 3- Gupta, V. K., & Suhas. (2009). *J.Env. Manag.* 90(8), 2313–2342.
- 4- Afroze, S., & Kanti, T. (2015). *Research on Chemical Intermediates.* <https://doi.org/10.1007/s11164-015-2153-8>
- 5- Chen, X. (2015) <https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1052988>
- 6- Hamdaoui, O. (2006). *J. Haz. Mat.*, 138(2), 293–303. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.04.061>

FUNCIONALIZACIÓN DE rGO COMO SOPORTE EN CATALIZADORES DE NÍQUEL PARA METANACIÓN DE CO₂.

Adriana Blanco-Leal, Francisco Gracia

Depto. de Ingeniería Química y Biotecnología, FCFM, Universidad de Chile, Beauchef 851, Santiago, Chile.

INTRODUCCIÓN

La reacción de metanación de CO₂ es propuesta como una posible solución al problema de almacenamiento de H₂ renovable [1]. Ha sido estudiada usando catalizadores soportados de metales de transición (ej. Ni) y metales nobles (ej. Ru, Rh), estos últimos con mejor desempeño, pero un elevado costo. Es así, que gran parte de los estudios se han enfocado en los catalizadores de Ni, considerándolos la opción más adecuada catalítica y económicamente [1],[2]. El rendimiento de estos catalizadores está dado por la naturaleza, concentración y accesibilidad de los sitios activos capaces de quimisorber los reactivos y formar otras especies en la superficie. En este caso se usa Ni para disociar H₂, y un soporte de alta área superficial, interacción metal-soporte fuerte que permita obtener una alta dispersión y basicidad superficial que brinde sitios adicionales para la activación del CO₂ [1]. Por otra parte, entre los materiales usados recientemente como catalizador o soporte, se encuentra el grafeno, cuyo principal atractivo es su superficie 2D fácilmente modificable, que le permite proveer sitios activos específicos, como defectos, grupos funcionales y dopantes [3]. Es así como en este trabajo se plantea el diseño de catalizadores Ni/G funcionalizados, para ser usados como un sistema de estudio de la reacción de metanación de CO₂.

METODOLOGÍA: Se obtuvo rGO mediante oxidación de grafito con KMnO₄ en medio ácido, exfoliación asistida por ultrasonido y reducción con ácido ascórbico [4]. Posteriormente, el rGO fue tratado con NaOH para formar defectos [5], y dopado con N mediante tratamiento térmico a 500°C, usando los productos de descomposición de glicina-nitrato como fuente de N [6]. Finalmente, los catalizadores fueron preparados mediante impregnación húmeda, liofilizados, “calcinados” en Ar y reducidos a 350°C en H₂. El estudio de actividad catalítica se llevó a cabo en un reactor de lecho fijo a presión atmosférica con una relación H₂:CO₂ estequiométrica (4:1) y un GHSV de 96Lh-1gcat-1.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN: Los catalizadores fueron caracterizados por medio de, RAMAN, XPS y TEM, obteniendo resultados característicos de rGO exfoliado. Mediante XPS se comprobó la incorporación de N, obteniendo hasta un 7% de N en forma de especies piridínicas, pirolíticas y gráficas. Finalmente, las nps de Ni fueron observadas mediante TEM obteniendo catalizadores con un tamaño promedio de partícula entre 6 y 13 nm.

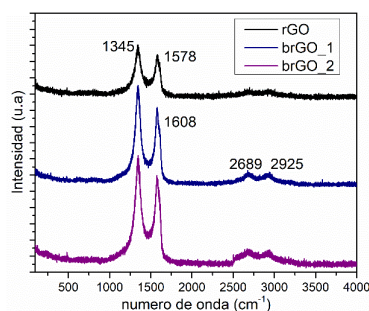
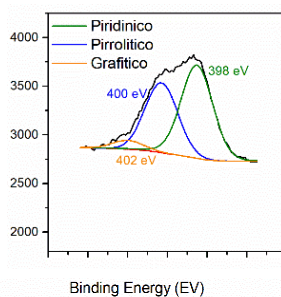


Figura 1. Espectros Raman



2. Espectro XPS N1s

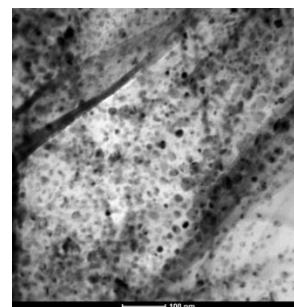


Figura 3. TEM

La conversión de CO_2 de los catalizadores sintetizados aumenta con el grado de funcionalización del soporte, teniendo un efecto mayor la formación de defectos mediante tratamiento con NaOH . De esta forma, los catalizadores que logran mayor conversión incorporan las dos funcionalidades, seguido del catalizador tratado con base (10Ni/brGO_1), posteriormente el catalizador dopado con nitrógeno (N-rGO) y finalmente el rGO sin tratamiento de funcionalización. Sin embargo, el comportamiento de la selectividad a CH_4 es contrario a baja temperatura (200-350°C) y recupera la tendencia observada en la conversión de CO_2 en el rango de temperatura de 350-425°C, donde la producción de metano toca el límite termodinámico y sobre 450°C, aumenta la producción de CO producto de la reacción WGSR en todos los catalizadores.

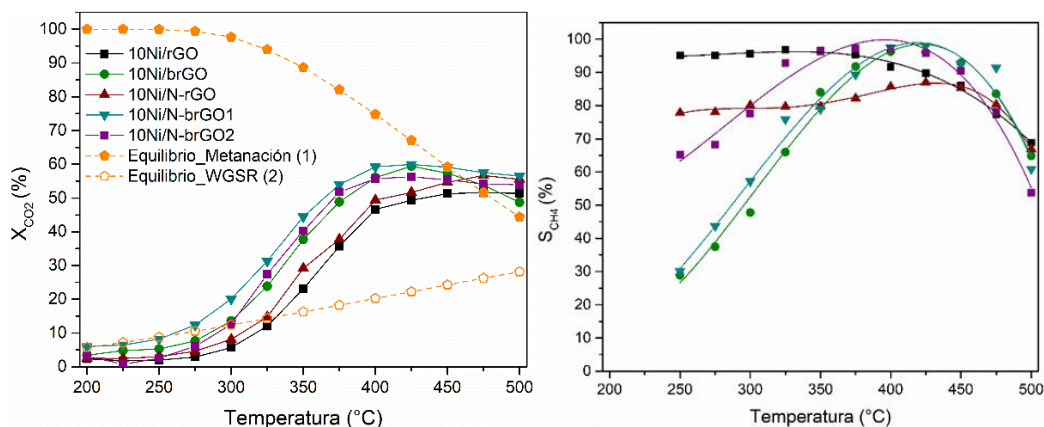


Figura 4. Conversión de CO_2 y selectividad a CH_4 en catalizadores de grafeno funcionalizado.

La producción de metano, a temperatura media-alta, está directamente relacionada con la cantidad de especies de N en la lámina, activando el CO_2 y permitiendo que el H_2 disociado en el Ni lo hidrogene a metano. A baja temperatura no hay participación de esta funcionalidad de los soportes y a alta temperatura, domina la WGSR.

CONCLUSIONES:

Se sintetizaron catalizadores Ni/rGO, activos para la metanación de CO_2 , con una conversión máxima del 60% y una selectividad cercana al 100% a entre 400 y 450°C. Fue posible comprobar que las funcionalizaciones incorporadas participan de la reacción, activando el CO_2 para su hidrogenación a metano. Además, estas funcionalidades actúan como sitios de anclaje y estabilización de las nps de Ni, permitiendo obtener catalizadores activos y estables.

AGRADECIMIENTOS: Los autores agradecen el apoyo financiero de COLCIENCIAS (Beca de Doctorado Exterior - 728) y ANID (Proyecto FONDECYT no. 1201468).

REFERENCIAS:

- [1] X. Su, J. Xu, B. Liang, H. Duan, and B. Hou, *J. Energy Chem.*, vol. 25, pp. 553–565, 2016.
- [2] S. Ewald, M. Kolbeck, T. Kratky, M. Wolf, and O. Hinrichsen, *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 570, no. October 2018, pp. 376–386, 2019.
- [3] B. F. Machado and P. Serp, *Catal. Sci. Technol.*, vol. 2, no. 1, pp. 54–75, 2012.
- [4] S. Abdolhosseinzadeh, H. Asgharzadeh, and H. S. Kim, “*Sci. Rep.*”, vol. 5, pp. 1–7, 2015.
- [5] S. Eigler, S. Grimm, F. Hof, and A. Hirsch, *J. Mater. Chem. A*, vol. 1, no. 38, p. 11559, 2013.
- [6] H. Li *et al.*, *Materials (Basel)*, vol. 10, no. 10, pp. 1–10, 2017.

APR DE ETANOL UTILIZANDO CARBUROS DE MOLIBDENO EN FASE α Y β SOPORTADOS SOBRE ZIRCONIA

Camila Pavesi,^a Elodie Blanco,^{a,b} César Pazo,^b Néstor Escalona^{a,b}

^a Pontificia Universidad Católica de Chile, Departamento de Ingeniería Química y Bioprocesos.

^b Pontificia Universidad Católica de Chile, Facultad de Química.

*capavesi@uc.cl

INTRODUCCIÓN

En los últimos años ha crecido el interés por revalorizar los desechos que generan las biorefinerías de forma de mitigar su impacto ambiental. Por otro lado, el hidrógeno está emergiendo como un vector energético sustentable del futuro. La producción de hidrógeno verde utilizando derivados de la biomasa como el metanol, dimetileter o bio-oil como reactivo ha sido evaluado mediante reacciones de reformado en fase vapor, en agua supercrítica o fotocatalítica¹. El etanol es otro precursor atractivo debido a que tiene baja toxicidad, es sencillo de almacenar y seguro de manipular. Los carburos de metales de transición, como el molibdeno, tienen potencial catalítico para reemplazar a los metales nobles tanto en fase vapor como en fase acuosa². En este trabajo, se estudió la reacción de reformado en fase acuosa (APR) para valorizar el etanol en hidrógeno, empleando carburos de molibdeno en dos fases cristalinas (α y β) soportados sobre zirconia. Se evaluó el efecto de la temperatura de carburización (650/700°C) y del contenido metálico (5,10 y 15 % Mo).

METODOLOGÍA:

Se preparó el soporte de zirconia por precipitación a pH 9 y los catalizadores por impregnación húmeda incipiente. Los carburos fase α y β fueron sintetizados usando una mezcla de C_2H_4/H_2 25/75 a 700°C. En el caso de la fase α , un tratamiento a 700°C bajo amoníaco fue realizado previo a la carburización. Los catalizadores fueron caracterizados por fisisorción de N_2 , TPR-MS y difracción de rayos X (DRX). Las propiedades catalíticas de los carburos de molibdeno se estudiaron mediante reacciones en un reactor cerrado de 25 mL con agitación y usando agua como solvente. El reactor fue presurizado con N_2 a 6 bar y calentado hasta 250°C, alcanzando una presión autógena de 41 bar. El tiempo de reacción fue de 90 minutos. Se analizaron los productos líquidos mediante cromatografía gaseosa y se estudiaron y cuantificaron los gases a través de espectroscopía de masa.

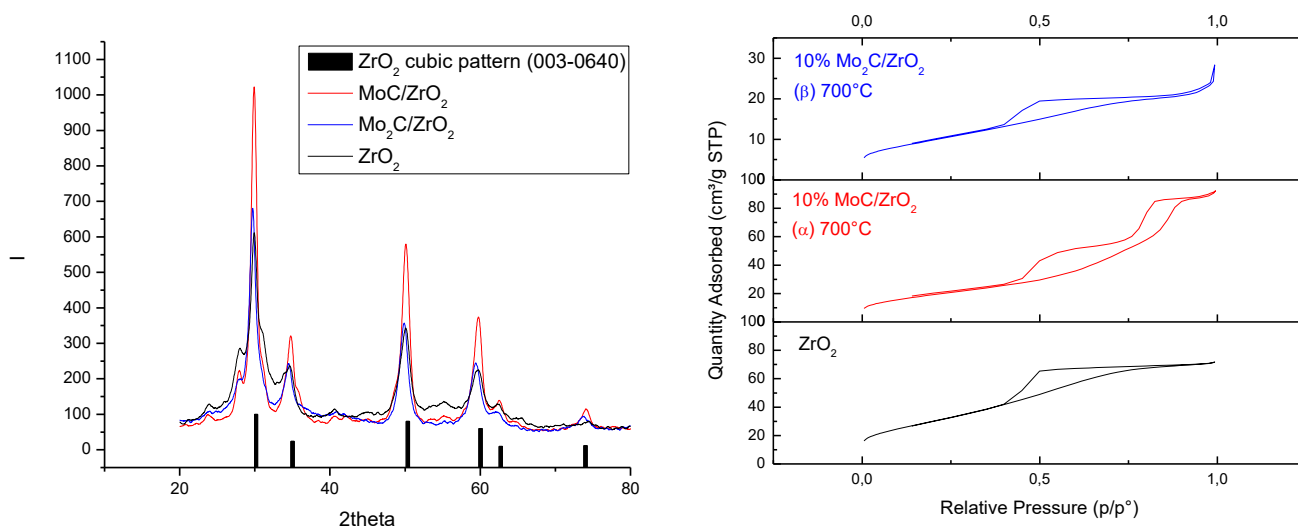
RESULTADOS Y DISCUSIÓN:

Los resultados de caracterización mostraron que la zirconia ZrO_2 cristalizó en una fase tetragonal, en concordancia con la literatura. Por otra parte, no se observa ningún plano de difracción característico del carburo de molibdeno (α o β) lo que se puede deber a la obtención de cristalitas de tamaño inferior al límite de detección (5 nm) (Figura 1a). Las propiedades texturales (Tabla 1 y Figura 1b) mostraron que la temperatura de carburización reduce la superficie específica para la fase β , lo que puede explicarse por un bloqueo parcial de poros. Para la fase α , ésta aumentó, lo que podría deberse a una expansión de la celda unitaria, como se observa en el DRX.

Por TPR se pudo comprobar la presencia de cantidades y tipos diferentes de carburos en las fases α y β a ambas temperaturas.

Tabla 1: Propiedades y conversión de catalizadores.

Catalyst	ZrO ₂	10% MoC/ZrO ₂ (α) carb 650	10% Mo ₂ C/ZrO ₂ (β) carb 650	10% MoC/ZrO ₂ (α) carb 700	10% Mo ₂ C/ZrO ₂ (β) carb 700
Surface area (m ² /g)	112	45	58	72	36
Ethanol conversion (%)	-	53	40	48	32


 Figura 1. (a) DRX de los catalizadores (b) Isotermas de adsorción de N₂.

Con respecto a la actividad catalítica, se observó que la conversión de etanol es mayor para la fase α , lo que concuerda con lo descrito en literatura y que puede deberse a que dicha fase permite una mayor dispersión de las partículas sobre el soporte. En las reacciones se detectó producción de metanol, metano, dióxido de carbono e hidrógeno (cuantificación en proceso). Con lo anterior, se dedujo que la fase cristalina tiene un efecto en la APR de etanol.

CONCLUSIONES:

En el presente trabajo, se pudo comprobar que los carburos de molibdeno soportados sobre zirconia son activos para la producción de hidrógeno por APR de etanol. Se observó que tanto la temperatura como la fase cristalina del carburo de molibdeno tienen un efecto en la reacción de APR. La conversión aumenta cuando la fase cristalina pasa de β a α y cuando se disminuye la temperatura de carburización, lo que se podría atribuir a distintos tipos de carburos formados.

AGRADECIMIENTOS: ANID BECAS/MAGÍSTER NACIONAL 22210528, Núcleo milenio NCN17_040 y Proyecto FONDECYT 1180982

REFERENCIAS:

- Li, D.; Li, X.; Gong, J. *Chem. Rev.* **2016**, 116, 11529-11653.
- Bouchy, C.; Hamid, S. B. D.; Derouane, E. G. *Chem. Comm.* **2000**, 125-126.

HIDROGENACIÓN CATALÍTICA DE FURFURAL SOBRE ILMENITAS REDUCIDAS DE NIQUEL O COBALTO

Daniela Gonzalez^a, Carla Herrera^a, Gina Pecchi^a, J. N. Díaz de León^b, Cecilia C. Torres^c,
Cristian H. Campos^a.

^a Departamento de Físico-Química, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad de Concepción, Edmundo Larenas 129, Concepción, Chile

^b Centro de Nanociencias y Nanotecnología, Universidad Autónoma de México, Ensenada, B.C., Mexico

^c Departamento de Ciencias Químicas, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Andres Bello, Sede Concepción, Autopista Concepción-Talcahuano 7100, Talcahuano, Chile

INTRODUCCIÓN

La transformación catalítica de furfural (FUR), proveniente de la biomasa, representa una estrategia viable para la producción sostenible de moléculas plataforma para la industria química [1], tales como alcohol furfurílico (FUROH), alcohol tetrahydrofurfurílico (THFOH) y 2-metilfurano (2MF). Dentro de estos productos, FUROH es ampliamente utilizado en la para la fabricación de lisina, lubricantes y resinas. Tradicionalmente la obtención de FUROH se realiza mediante la hidrogenación de furfural empleando catalizadores de cromato de cobre. Sin embargo, este sistema catalítico es tóxico y exhibe una moderada actividad y selectividad. El objetivo de este trabajo se basa en la síntesis y evaluación catalítica de catalizadores de Co o Ni soportados en TiO₂ obtenidos a partir de la reducción asistida por H₂ de ilmenitas de níquel o cobalto (NiTiO₃ y CoTiO₃). Los materiales preparados fueron evaluados en la reacción de hidrogenación de FUR y se estudió el efecto de la temperatura en el rendimiento catalítico.

METODOLOGÍA

Los materiales NiTiO₃ y CoTiO₃ fueron sintetizados y reducidos para formar los sistemas Co/TiO₂ y Ni/TiO₂ utilizando metodologías previamente reportada por nuestro grupo [1]. Los sistemas catalíticos fueron caracterizados mediante AAS, H₂-TPR, fisisorción de N₂ a 77K, TEM y XRD. La actividad catalítica fue llevada a cabo en un reactor tipo semi-batch de acero inoxidable. El reactor se cargó con 0.0250 g de catalizador con una relación moles de sustrato/moles metal en superficie = 100 en 50 mL de dodecano. La reacción se llevó a cabo empleando una presión de H₂ de 20 bar y temperatura de reacción entre 130 - 190 °C. El avance de la reacción se siguió mediante cromatografía de gases empleando un equipo GC Nexis 2030 Shimadzu.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Mediante XRD se determinaron los patrones de difracción de CoTiO₃ (JCPDS 77-1373) y NiTiO₃ (JCPDS 33-0960); indicando la exitosa síntesis de los precursores tipo ilmenita. En el caso de los sistemas reducidos se encontró Co (JCPDS 15-0806) y Ni (JCPDS 04-0850) en estado metálico y rutilo como fase cristalina de TiO₂ (JCPDS 75-1753). Además, el análisis TEM reveló una estructura de *micro-rods* para la ilmenita de níquel y de cobalto la cual se mantuvo sin cambios significativos posterior al tratamiento de reducción. Todos los catalizadores fueron activos en la hidrogenación catalítica de FUR mostrando una dependencia de la actividad con la temperatura tal como se muestra en la **Fig. 1**. Para ambos catalizadores se determinó la energía de activación aparente (E_{aa}) donde se observa que el sistema Ni/TiO₂ muestra una menor energía de activación en comparación con el sistema Co/TiO₂.

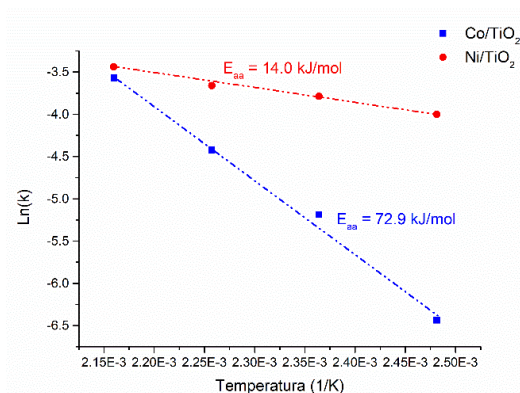


Fig. 1. Gráfico tipo Arrhenius para la hidrogenación catalítica de FUR empleando los sistemas Co/TiO₂ y Ni/TiO₂.

Con respecto a la selectividad de los catalizadores, se observa en ambos sistemas distribuciones de productos diferentes. En el caso del catalizador Co/TiO₂ solo se observan FUROH a baja temperatura (130°C–150°C) y la producción de 2MF a altas temperaturas (170°C–190°C). En contraste, sobre el catalizador Ni/TiO₂ la principal ruta de reacción que se observa es la hidrogenación de FUR hacia THFOH a baja temperatura mientras que, a 190°C se observa la producción de 2-metiltetrahydrofurano (2MTHF) con una selectividad de ~10% al máximo de conversión, atribuido al proceso de HDO del FUROH a 2MF y posterior

hidrogenación del anillo furánico. La diferencia en reactividad y distribución de productos se puede atribuir a la naturaleza electrónica de los metales. Para el catalizador Co/TiO₂ la retrodonación electrónica entre el soporte y la fase activa promueve la adsorción preferencial del grupo carbonilo unido directamente a la superficie mediante el par de e⁻ desapareados del átomo de oxígeno, con el anillo furánico perpendicular a la superficie (modo η¹(C,O)-aldehído), permitiendo la hidrogenación selectiva del grupo C=O de FUR y la posterior hidrogenólisis del enlace C-O a temperaturas mayores. En el caso del sistema Ni/TiO₂ se favorece la adsorción de FUR a través del grupo carbonilo, con el anillo furánico paralelo a la superficie activa (modo η²(C,O)-aldehído). A temperatura de 190°C el catalizador promueve la ruta de hidrogenación a FUROH para, consecutivamente, producir THFOH. Sin embargo, una fracción de FUROH sufre HDO para generar 2MF, el cual es rápidamente hidrogenado a 2MTHF. Con estos antecedentes, se especula que la adsorción del anillo de furano es cinéticamente más favorecida que la adsorción del grupo C=O lo que genera la hidrogenación consecutiva de FUROH a THFOH y 2MTHF.

CONCLUSIONES:

Se han logrado preparar catalizadores de Co/TiO₂ o Ni/TiO₂ a partir de la reducción de sus correspondientes óxidos mixtos tipo ilmenita los cuales mostraron ser activos y selectivos en la hidrogenación catalítica de FUR. En el caso del sistema Co/TiO₂, el control de la temperatura de reacción permitió modificar las rutas de reacción para producir selectivamente FUROH o 2MF. En el caso del catalizador Ni/TiO₂ independiente de la temperatura de reacción el producto de reacción principal fue THFOH.

AGRADECIMIENTOS: Proyecto FONDECYT 1191465 y FONDECYT postdoctorado 3210008. D. González agradece a CONICYT (ANID) por su beca doctoral N° 21200167.

REFERENCIAS:

- [1] C. Herrera, L. Barrientos, A. Rosenkranz, C. Sepúlveda, J.L. García-Fierro, M.A. Laguna-Bercero, N. Escalona, *Fuel*, 276 (2020) 118032.
- [2] D. González-Vera, T.M. Bustamante, J.N. Díaz de León, R. Dinamarca, R. Morales, P.A. Osorio-Vargas, C.C. Torres, C.H. Campos, *Mater. Today Comm.* 24 (2020) 101091.

ESTUDIO DE CATALIZADORES INTERMETÁLICOS CU-PT/SIO₂ PARA LA PRODUCCIÓN SELECTIVA DE HIDRÓGENO A PARTIR DE ÁCIDO FÓRMICO

Catalina Leiva Leroy.^a, Cristian Campos F.^b, Romel Jiménez C.^a, Camila Fernández R.^a

^aLaboratorio de Carbono y Catálisis (CarboCat), Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Concepción, Chile.

^bLaboratorio de Físico-Química, Departamento de Físico-Química, Universidad de Concepción, Chile.

INTRODUCCIÓN

Chile tiene un gran potencial para el desarrollo de la industria del hidrógeno verde, como base de la economía del país. El uso de ácido fórmico (AF) como carrier de H₂ es una alternativa atractiva para el almacenamiento y traslado seguro de H₂ a temperatura ambiente. El H₂ se almacena como AF vía hidrogenación catalítica del CO₂, para luego liberarlo por la ruta inversa de deshidrogenación (< 100°C, ΔH_r = 31 kJ/mol). Pero el AF también se puede deshidratar (HCOOH → CO + H₂O), lo cual limita la efectiva recuperación y aplicación del H₂. Catalizadores en base a metales nobles, como las nanopartículas (NPs) de Pt soportadas, han mostrado ser altamente activos y selectivos para la deshidrogenación del AF^{1,2}, pero su alto costo motiva la búsqueda de alternativas viables para aplicaciones a gran escala. Una promisorio alternativa, que no ha sido suficientemente explorada a nivel experimental, son los catalizadores intermetálicos Cu-Pt, no sólo por su menor contenido de metal noble, sino por las altas actividades y selectividades de H₂ que predicen los estudios DFT, en particular, para la aleación Cu₃Pt³. Nuestra investigación busca esclarecer el rol de la naturaleza de las fases intermetálicas presentes y la dispersión de metal en la actividad catalítica y selectividad de catalizadores Cu-Pt para la deshidrogenación de ácido fórmico a bajas temperaturas.

METODOLOGÍA:

Catalizadores de Cu y Pt, monometálicos (Cu, Pt) y bimetalicos (Cu₃Pt, CuPt) con 5 %m/m fueron preparados por impregnación húmeda sobre (i) SiO₂ comercial y (ii) SiO₂ funcionalizada (SiO₂-NH₂) con 3-(Trimetoxisilil)-propilamina (APTMS), para promover la formación de las fases bimetalicas y su dispersión. Los catalizadores fueron caracterizados por TEM, XRD, TPR e isothermas de adsorción-desorción de N₂ a 77K. La actividad de los catalizadores en la descomposición de AF fue probada en un reactor tubular de lecho fijo, luego de reducirlos in-situ con H₂ (50 mL/min, 300°C/2h). La reacción se realizó a 150-170 °C y 1 atm, alimentando 91 mL/min de HCOOH(1.9%)/He (1700 mL/min/g_{cat}). La composición de los gases de salida fue analizada con un cromatógrafo de gases equipado con una columna Porapak-Q y un detector de llama ionizante (FID) con metanizador. Las velocidades de reacción fueron normalizadas por el número de átomos de metal (Cu y/o Pt) expuesto, estimados desde el análisis TEM.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN:

Los resultados TEM (Tabla 1) muestran que la funcionalización del soporte logra aumentar la dispersión del metal y estrechar la distribución de tamaños de partícula, tanto para Cu-Pt, como para Pt. Esto resulta en NPs de Pt más activas y selectivas. Para el caso de catalizadores Cu-Pt, la dispersión cambia levemente con respecto a la del Pt monometálico, pero no cambia con el contenido de Cu (para el mismo soporte), lo cual apunta a la formación de partículas bimetalicas, pero no necesariamente aleaciones. Al aumentar el contenido de Cu sobre SiO₂ sin funcionalizar, la TOF_{FA} y selectividad de H₂ disminuyen, lo cual sugiere que el Cu se

encuentra preferentemente en su fase monometálica, inactiva en la reacción. Para $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$, en cambio, existe un aumento de la TOF_{FA} con el contenido de Cu (Fig.1) que sugiere la formación de una fase intermetálica más activa en la reacción. De todas formas, para ambos soportes, las TOF_{FA} están muy por debajo del valor que resulta simplemente ponderando la actividad del Cu y el Pt, suponiendo que la razón molar de superficie es igual a la razón teórica ‘bulk’ (Fig.2). Es decir, el Cu tiene un efecto inhibitorio sobre la actividad intrínseca del Pt. Este efecto es más significativo para soportes $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$, probablemente porque sobre ellos se favorece el contacto entre Cu y Pt. Por otro lado, la funcionalización del soporte produce un cambio en la energía de activación aparente que depende de la razón Cu/Pt (Tabla 1), lo cual refleja una modificación de la naturaleza de sitios activos y la posible formación de distintas fases intermetálicas. Análisis XPS y DRIFTS serán cruciales para esclarecer los resultados, una vez identificadas las fases y la composición atómica de superficie.

Tabla 1. Análisis TEM de NPs Cu-Pt y su desempeño catalítico en la descomposición de AF (~1.9 kPa AF)

Catalizador	Tamaño promedio de partículas Cu-Pt d_{TEM} (nm)	Dispersión D (%)	Velocidad de reacción por átomo de metal expuesto a 150°C TOF_{FA} (min^{-1})	Selectividad de H_2 a 150°C S_{H_2} (%)	Energía de activación aparente (kJ/mol)
Pt/ SiO_2	6.8 ± 3.6	17	8.75	86.7	88.9
Pt/ $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$	2.7 ± 1.1	41	9.66	97.0	93.8
CuPt/ SiO_2	4.9 ± 3.5	22	0.67	94.6	112.0
CuPt/ $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$	3.0 ± 1.7	36	0.25	95.1	79.7
$\text{Cu}_3\text{Pt}/\text{SiO}_2$	5.1 ± 2.7	21	0.57	81.5	102.3
$\text{Cu}_3\text{Pt}/\text{SiO}_2\text{-NH}_2$	3.1 ± 1.5	35	0.59	84.0	118.4

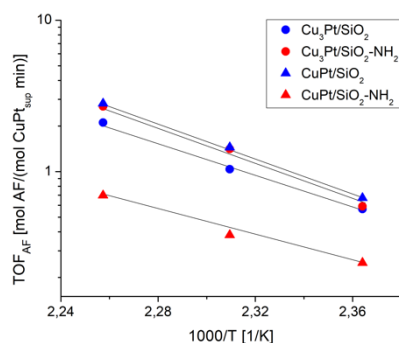


Figura 1. Arrhenius plot de los catalizadores Cu-Pt

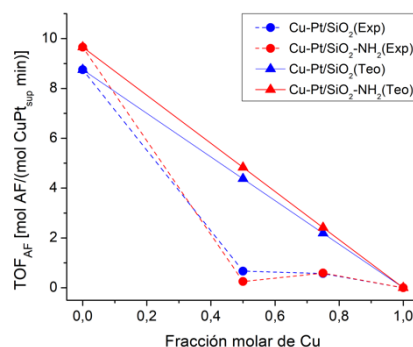


Figura 2. TOF_{AF} vs fracción molar de Cu a 150°C

CONCLUSIONES:

La funcionalización del soporte es efectiva en el anclaje de partículas metálicas altamente dispersas. Esto resulta en NPs de Pt más activas y selectivas para la deshidrogenación de AF sobre el catalizador monometálico. En los catalizadores Cu-Pt, la presencia de Cu parece inhibir la actividad del Pt y las posibles fases intermetálicas presentes. Mayor caracterización es requerida para esclarecer la naturaleza de las fases, su dispersión y distribución en la superficie del catalizador.

AGRADECIMIENTOS: Proyecto FONDECYT 3190171 y proyecto FB 170007 UDT

REFERENCIAS:

- 1- J. Li, Q.-L. Zhu, Q. Xu, *Chimia* 69 (2015) 348–352.
- 2- M. Ojeda, E. Iglesia, *Angew. Chem.* 121 (2009) 4894–4897.
- 3- J.S. Yoo, F. Abild-Pedersen, J.K. Nørskov, F. Studt, *ACS Catal.* 4 (2014) 1226–1233.

CONDENSACIÓN DE BENZALDEHÍDO Y ACETONA SOBRE CATALIZADORES MOFS: EFECTO DE LOS SITIOS ÁCIDO-BASE

César Pazo^{a,b,c}, Elodie Blanco^c, Esteban Camú^c, Eduardo Schott^b, Néstor Escalona^{a,c}

^aDepartamento de Química Física, Facultad de Química y Farmacia, Pontificia Universidad Católica de Chile, Avenida Vicuña Mackenna 4860, Macul, Santiago, Chile.

^bDepartamento de Química Inorgánica, Facultad de Química y Farmacia, Centro de Energía UC, Pontificia Universidad Católica de Chile, Santiago, Chile

^cDepartamento de Ingeniería Química y Bioprocesos, Escuela de Ingeniería, Pontificia Universidad Católica de Chile, Avenida Vicuña Mackenna 4860, Macul, Santiago, Chile

INTRODUCCIÓN

Hoy en día, los marcos metal-orgánicos (MOFs) continúan desarrollándose como materiales prometedores para aplicaciones catalíticas¹. Debido a su gran superficie específica y composición química manejable, los MOF se presentan como catalizadores con sitios activos accesibles y uniformes para ejecutar una serie de transformaciones químicas². La condensación aldólica consiste en el acoplamiento de dos compuestos que contienen un grupo carbonilo para formar un enlace C-C a través de una especie intermediaria enólica (o un anión enolato), produciendo compuestos α,β -insaturados luego de la deshidratación del aldol, lo que presenta un interés considerable en el desarrollo transformación de la biomasa para producir productos de mayor valor³. En este trabajo, mostramos la influencia del efecto ácido-base del UiO-66-Zr/Hf en la reacción de condensación aldólica cruzada de benzaldehído (C7) con acetona (C3), lo que permite la formación de productos de interés industrial⁴. También se demuestra que tales catalizadores presentan sitios activos bifuncionales ácido-base manteniendo la actividad en presencia de agua. Además, a nuestro conocimiento, el UiO-66-Zr/Hf ha sido estudiado por primera vez en esta reacción.

METODOLOGÍA:

La síntesis de UiO-66-Zr, UiO-66-Hf y UiO-66-Zr/Hf se llevó a cabo usando una modificación del procedimiento reportado por Farha, et al⁵. En un vial de 20 mL se agregaron en una proporción molar 1:1 de ZrCl₄/HfCl₄ (0,27 mmol) por cada sal, 7,5 mL de DMF y 1 mL de HCl concentrado. La solución se sonicó durante 20 minutos y luego se añadieron 123 mg (0,74 mmol) ácido tereftálico y 7,5 mL de DMF. La mezcla se sonicó 20 minutos y posteriormente se calentó a 80°C durante la noche. El sólido resultante se centrifugó y se lavó con DMF (2 x 10 mL) y EtOH (2 x 10 mL). Los sólidos se secaron a 60 °C durante 72 horas. Los materiales fueron caracterizados empleando diversas técnicas analíticas para evidenciar las características texturales, cristalográficas y químicas.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN:

Los resultados de S_{BET} , V_p y D_p para los catalizadores sintetizados se muestran en la tabla 1, los que coinciden con los reportados en la literatura⁵. De igual manera podemos observar que los materiales sintetizados presentan una concentración de ácidos Brønsted similares para los monometálicos, mientras que para el bimetálico es superior (ver tabla 1). Esto se debe principalmente a la sinergia que existe en las unidades de construcción secundarias formadas por los nodos o clúster metálicos debido al carácter oxofílico de los metales. Esto corresponde con los mostrado en la figura 1, donde el UiO-66-Zr/Hf presenta una mayor conversión hacia la condensación de benzaldehído y acetona en un menor tiempo, lográndose obtener la

Benzalacetona principalmente por encima de intermediario aldólico. Sin embargo, de acuerdo con el análisis de TPre de metanol, el UiO-66-Zr presenta una mayor concentración de sitios ácidos y básicos con capacidad de quimisorber el metanol y transformarlo en CO₂ y DME, influyendo esta característica en la reacción para obtener velocidades iniciales más altas que el resto de los catalizadores.

Tabla 1: Propiedades texturales y acidez de catalizadores

Catalizador	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	V _P (cm ³ g ⁻¹)	D _p (nm)	Acidez Brønsted (mmol)
Zr-UiO-66	1368	0,49	0,72	0,165
Zr/Hf-UiO-66	1340	0,49	0,78	0,215
Hf-UiO-66	962	0,37	0,85	0,155

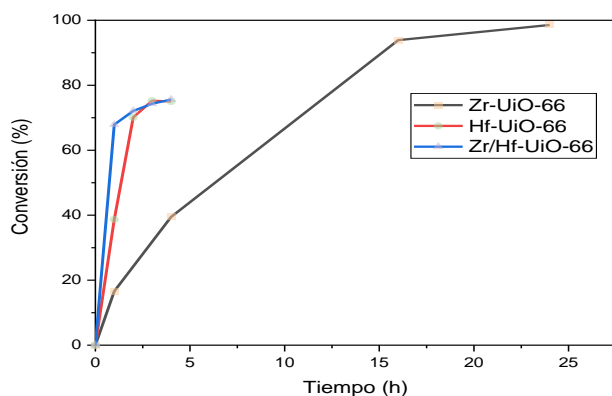


Figura 1. Conversión del benzaldehído en función del tiempo en catalizadores de M-UiO-66

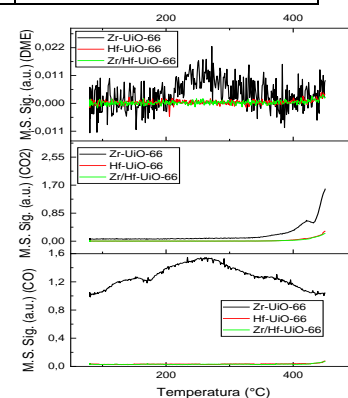


Figura 2. Análisis de sitios ácidos y básicos por TPre-CH₃OH en M-UiO-6

CONCLUSIONES:

Los MOFs fueron caracterizados fisicoquímicamente y se evidenció que el UiO-66-Zr/Hf presenta una mayor acidez Brønsted capaz de incrementar la velocidad de la reacción para formar la Benzalacetona luego de deshidratar al intermediario aldólico.

AGRADECIMIENTOS: FONDECYT 1201880, 1180565, ANID/FONDAP/15110019 y beca Doctorado ANID 21211190.

REFERENCIAS:

- 1- Yoon, M.; Srirambalaji, R.; Kim, K. Chem. Rev. 2012, 112, 1196. T.M. Sankaranarayanan, A. Berenguer, C. Ochoa-Hernández, I. Moreno, P. Jana, J.M. Coronado, D.P. Serrano, P. Pizarro, Catal. Today 243 (2015) 163–172.
- 2- T. Drake, P. Ji and W. Lin, Acc. Chem. Res., 2018, 51, 2129–2138.
- 3- T. V. Bui, S. Crossley and D. E. Resasco, Chemicals and Fuels from Bio-Based Building Blocks, Wiley-VCH Verlag GmbH, 2016, ch. 17.
- 4- G. W. Huber, J. N. Chheda, C. J. Barrett and J. A. Dumesic, Science, 2005, 308, 1446–1450.
- 5- M.J. Katz, Z.J. Brown, Y.J. Colón, P.W. Siu, K.A. Scheidt, R.Q. Snurr, J.T. Hupp, O.K. Farha. A facile synthesis of UiO-66, UiO-67 and their derivatives, Chem. Commun. 49 (2013) 9449–9451.

EFFECTS OF SURFACE STRUCTURE AND COMPOSITION ON THE HYDROGENATION OF SURFACE CARBON TO METHANE ON Ni, Co AND NiCo SURFACES

Sebastian Godoy Gutiérrez^a, Prashant Deshlar^b, Alejandro Karelavic^a, Romel Jimenez^a

^aCarbon and Catalysis Laboratory (CarboCat), Department of Chemical Engineering, University of Concepción, Concepción, Chile. ^bDepartment of Chemical and Biological Engineering, Tufts University, Medford, MA 02155, USA.

INTRODUCTION

Formation of surface C deposits is a common deactivation mechanism in the industrial production, utilization, and interconversion of CO_x and hydrocarbons, processes of economical and environmental importance for which Ni or Co based catalysts are usually considered. The hydrogenation of C to methane has been theoretically studied on both monometallic surfaces, showing kinetically relevant differences between the most abundant (111) and other surface geometries^{1,2}. Kinetic alloying effects have also been studied but mostly focusing on the highly coordinated (111) surface³. In this work the hydrogenation of surface C to methane was studied by means of density functional theory (DFT) on (111) and (100) slab models of monometallic Ni, Co and an equimolar ordered NiCo alloy.

METODOLOGY:

The direct hydrogenation path from surface C to release of methane gas on Ni, Co and Ni-Co surfaces was studied using DFT as implemented in the VASP code. The RPBE functional was employed in polarized calculations, valence electrons were described by the PAW method using set of plane waves (460eV *cut-off*) and a 0.05 Methfessel-Paxton smearing (extrapolated to 0 K). Iterative differences under 10⁻⁶eV and forces below 0.02eV/Å are required for electronic and geometric convergence, respectively. Lattice parameters were adjusted from *fcc* bulk cells. Four-layer (two lower frozen) *p*(4x4) slab models were constructed for Ni, Co, and an ordered equimolar NiCo alloy (Fig.1), computed using a 4x4x1 Monkhorst-Pack mesh. Bader charge partitions allowed to estimate atomic charges and magnetism from which the alloying and geometric effects were discussed. Stability of adsorbed atoms and key reaction fragments were compared by their electronic binding energy on the most stable unique surface sites. Finite displacements allowed to estimate vibrational frequencies and compute thermodynamic quantities. Transition state (TS) geometries were approached relaxing truncated *ci-neb paths*, refined by *dimer* relaxations and confirmed by their singular imaginary frequency. Geometrically consistent sequences of steps were constructed from surface C to free CH₄ molecules (Fig.2), overall and stepwise free energy barriers and reaction energies were calculated and discussed.

RESULTS AND DISCUSSION:

The bimetallic bulk and both slab geometries shows donation of electronic density from Co to Ni atoms, increasing the apparent magnetism of the partially positive Co atoms specially for the more undercoordinated (100) surface. The alloying effect is clearly shown from the large binding energy differences between Co-rich and Ni-rich adsorption sites of the NiCo(111) slab, some values outside the range between the binding energies of the monometallic surfaces. The less abundant (100) surfaces bind stronger all studied species but all their bimetallic sites bind significantly weaker than any of the pure surfaces, suggesting a strong anti-synergistic effect on the more open surface. The first hydrogenation of surface C

and the last hydrogenation to form CH_4 are identified as the highest overall reaction barriers on all (111) surfaces (e.g. Fig.2a), therefore, is suggested that those are the most kinetically relevant steps and that CH , CH_3 , and C are the most abundant surface species. For the (100) surfaces the third and the last hydrogenation steps are the highest overall barriers (e.g. Fig.2b) and the most abundant surface species are C and CH , binding about 100 and 50 kJ/mol stronger than on the (111) surfaces, respectively. This binding strength difference also renders a less thermodynamically favourable full hydrogenation from C to $\text{CH}_{4(g)}$ compared to the (111) surfaces. Monometallic Co and the alloy surfaces showed similar highest overall barriers for each surface geometry. Ni had the highest overall barrier for all (111) surfaces and the lowest for all (100) surfaces. Reaction paths directly involving Co atoms were preferred on both, (111) and (100), alloyed surfaces (Fig.2 a and b).

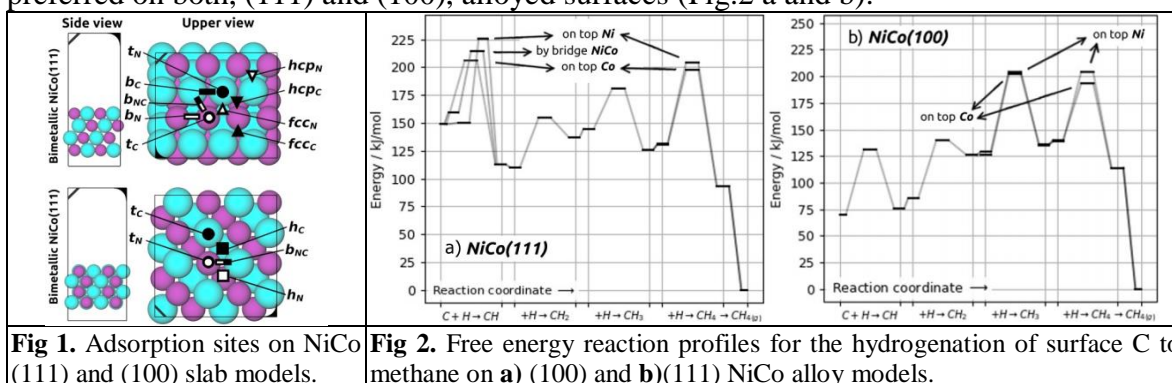


Fig 1. Adsorption sites on NiCo (111) and (100) slab models. **Fig 2.** Free energy reaction profiles for the hydrogenation of surface C to methane on a) (100) and b) (111) NiCo alloy models.

SUMMARY:

The alloyed Ni atoms draw electronic density from Co atoms in the bimetallic slab, rendering less active surface Ni and more electronically undercoordinated surface Co that stabilize C-H bonds (similar to agnostic interactions) of surface species and their transition states. Stronger adsorption of CH_x and generally lower dehydrogenation barriers on both Ni surface geometries are consistent with its known tendency to reversibly form carbon deposits. Stronger adsorptions on the (100) surfaces suggest a thermodynamically less favourable hydrogenation process on all mono and bimetallic (100) surfaces, compared to the more abundant close packed (111) surfaces. On both bimetallic surfaces higher barriers are associated with reactions paths interacting with Ni atoms and all of the preferred paths involve a single Co atom, which supports an alloying effect of undercoordinated Co that better stabilize TS, and more stable, less active alloyed surface Ni atoms. Therefore, local composition and site geometry on bimetallic surfaces greatly affects the predominant effect of the alloyed metals compared to the monometallic trends.

ACKNOWLEDGMENTS: ANID scholarship *Doctorado nacional*, folio 21180468. FONDECYT project 1170610 and VRID No2021000183INV. Powered@NLHPC: This research was partially supported by the supercomputing infrastructure of the NLHPC (ECM-02).

REFERENCES:

- 1- J. Li, E. Croiset, L. Ricardez-Sandoval, J. of Molecular Catalysis A: Chemical 365 (2012) 103–114.
- 2- X. Hao, Q. Wang, D. Li, R. Zhang, B. Wang, RSC Adv., 2014, 4, 43004–43011.
- 3- H. Liu, R. Zhang, F. Ding, R. Yan, B. Wang, K. Xie, Applied Surface Science 257 (2011) 9455– 9460.

ELIMINACION DE TIOFENO Y 4,6-DIMETILDIBENZOTIOFENO POR ADSORCION EN DIFERENTES TIPOS DE ALMIDONES.

B. Pastén^a, E. Camú^b, C. Matus^a, F. Ramírez^a, J. Ojeda^c, P. Baeza^a

^a Instituto de Química, Pontificia Universidad Católica de Valparaíso, Valparaíso, Chile.

^b Departamento de Ingeniería Química y Bioprocesos Escuela de Ingeniería Química, Pontificia Universidad Católica de Chile, Santiago, Chile.

^c Facultad de Farmacia, Universidad de Valparaíso, Valparaíso, Chile.

INTRODUCCIÓN

La desulfuración por adsorción, destaca por la posibilidad de llevar a cabo el proceso a temperatura ambiente, presión atmosférica y en ausencia de H₂. Recientemente, ha habido un aumento de los informes que detallan los biomateriales aislados de fuentes de alimentos, que muestran beneficios significativos en diversas aplicaciones, destacando entre ellas su uso en proceso de adsorción^[1]. En este contexto, el almidón es uno de los biopolímeros naturales más utilizados porque es un recurso abundante, renovable, biodegradable, ambientalmente seguro y de costo relativamente bajo, así como la debida capacidad para asociarse por interacción física y química con una amplia variedad de moléculas. A pesar de estas propiedades, las aplicaciones del almidón a menudo son limitadas debido a sus propiedades reológicas y áreas específicas bajas. Para superar estas deficiencias, se han desarrollado varios métodos de modificarlos para obtener superficies específicas y volúmenes de poros elevados mediante métodos físicos, químicos y biológicos.

En el presente trabajo se estudió la capacidad de adsorción de diferentes tipos de almidones, almidón de plátano macho mexicano (APMM), almidón de plátano dulce (APD) y almidón de maíz (AM), siendo este último modificado mediante una hidrólisis enzimática a modo de modificar sus propiedades texturales, obteniendo un nuevo material, almidón de maíz poroso (AMP), para eliminar tiofeno (T) y el 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6 -DMDBT).

METODOLOGÍA:

Los almidones de plátano (APMM y APD) se extrajeron directamente de la fruta, mientras que el AM es comercial. Para la preparación de AMP, se utilizaron las condiciones previamente informadas^[2], que consiste en una mezcla de las enzimas α -amilasa y glucoamilasa, a temperatura de 50°C, pH 5,5 y 12 h de incubación. Los adsorbentes fueron caracterizados por FTIR-ATR, SEM y fuerza acida (F.A) mediante titulación potenciométrica. Los experimentos de adsorción se realizaron en un sistema continuo en el cual se hicieron circular soluciones sintéticas de T y 4,6-DMDBT en isooctano, a concentraciones de 500 ppm y con un flujo de 0.25 mL min⁻¹. Las muestras fueron analizadas por cromatografía gaseosa GC-FID y las cantidades adsorbidas se determinaron por el área bajo la curva de adsorción, que corresponde a la fracción adsorbida v/s volumen eluido por gramo de adsorbente.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN:

A partir de los resultados de F.A de estos sólidos, éstos pueden clasificarse con sitios muy débiles. En este contexto, el aumento en el valor de la densidad de los sitios ácidos del AMP puede deberse al aumento de los grupos hidroxilo libres después de la ruptura de los enlaces glicosídicos que produce la hidrólisis enzimática. El análisis por SEM muestra las diferencias morfológicas entre el almidón de plátano y maíz, los almidones APMM y APD se muestran

en la Fig. 1 (a y b), respectivamente, donde se observa una superficie más bien lisa. En la Fig.1(c), se puede observar que el AM presenta ciertos defectos en su superficie. Sin embargo, luego del tratamiento enzimático aplicado al almidón de maíz Fig.1(d) AMP, se puede observar un aumento en la generación de poros en la superficie de este material. Los poros generados son bastante anchos y poco profundos. Los resultados de los valores de adsorción de T y 4,6-DMDBT en APMM, APD, AM y AMP se pueden observar en la Tabla 1. Los mejores resultados para la adsorción de T y 4,6-DMDBT, los tuvo el almidón de maíz (AM) con 47 mg L^{-1} y 30 mg L^{-1} , respectivamente, se atribuye este comportamiento debido a las cavidades presentadas en el almidón de maíz, que a diferencia de los almidones de plátano presentaban una superficie más bien lisa. Debido a eso se realiza un tratamiento enzimático al AM con el fin de obtener un material con mayor porosidad (AMP). Para la adsorción de T y 4,6-DMDBT sobre AMP los resultados mostraron un aumento en la cantidad adsorbida sobre AM luego de la modificación enzimática, alcanzando un máximo de adsorción de $73,2 \text{ mg L}^{-1}$ para T y de 46 mg L^{-1} para 4,6-DMDBT. En este contexto, se puede mejorar la cantidad de adsorción de los almidones por moléculas de azufre aumentando su porosidad mediante procesos enzimáticos o incorporando modificaciones físicas o químicas que incrementen la interacción con los compuestos de azufre.

Tabla 1: Resultados de la cantidad adsorbida de T y 4,6-DMDBT sobre los diferentes tipos de almidón, fuerza ácida y densidad de sitios ácidos de los adsorbentes.

Muestra	C_A (mg L^{-1}) T	C_A (mg L^{-1}) 4,6-DMDBT	Fuerza ácida (mV)	Densidad de sitios ácidos ($\text{m}_{\text{eq}} \text{g}^{-1}$)
APMM	37	21	-128,3	2,82
APD	37	21	-121,2	2,19
AM	47	30	-150,1	1,29
AMP	73,2	46	-150,5	2,09

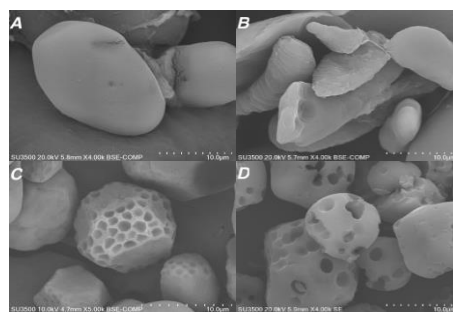


Figura 1: Micrografías SEM
(a) APMM, (b) APD, (c) AM, (d) AMP.

CONCLUSIONES:

Los resultados de adsorción de T y 4,6-DMDBT en muestras de almidón mostraron una mayor capacidad de adsorción de AM en comparación con APMM y APD, en ambas moléculas sulfuradas, lo que se debe a la presencia de cavidades o porosas en AM. La modificación enzimática aplicada al almidón de maíz permitió obtener un material (AMP) con mayor número de cavidades o poros que aumentan la capacidad de adsorción, en comparación con el almidón nativo.

AGRADECIMIENTOS: Proyecto DI PUCV 039.376(2021)

REFERENCIAS:

- [1] X. Qi, X. Tong, W. Pan, Q. Zeng, S. You, J. Shen, J. Clean. Prod. 315 (2021) 128221.
- [2] B. Zhang, D. Cui, M. Liu, H. Gong, Y. Huang, F. Han, Int. J. Biol. Macromol. 50 (2012) 250–256.

EFECTO DEL pH DE SÍNTESIS SOBRE LA ACTIVIDAD DE CATALIZADORES Pt/CoO_x/TiO₂ PREPARADOS POR ADSORCIÓN ELECTROSTÁTICA PARA LA OXIDACIÓN PREFERENCIAL DE CO EN PRESENCIA DE HIDRÓGENO

Carlos Navas-Cárdenas^{a,b}, Noelia Benito^c, Eduardo E. Wolf^d, Francisco Gracia^b

^aSchool of Chemical Sciences and Engineering, Yachay Tech University, Urcuquí, Ecuador

^bDepartment of Chemical Engineering, Biotechnology and Materials, FCFM, University of Chile, Santiago, Chile

^cDepartment of Physics, University of Concepción, Concepción, Chile

^dDepartment of Chemical Engineering, University of Notre Dame, Notre Dame, USA

INTRODUCCIÓN: Una de las alternativas para la purificación de H₂ empleado como combustible en las celdas de intercambio protónico es la reacción PROX. Esta consiste en la oxidación de CO presente en una corriente de H₂ a condiciones de baja temperatura (50–200 °C). Los catalizadores basados en Pt presentan alta actividad catalítica para la reacción PROX, la misma que puede ser mejorada mediante el uso de soportes conformados por óxidos reducibles, como es el caso del óxido de cobalto. Su presencia permite la generación de interacciones metal-soporte (como los sitios interfaciales Pt-CoO_x) que promueven la oxidación de CO, manteniendo una alta selectividad hacia la formación de CO₂ (S_{CO2}) [1,2]. A través de la síntesis por adsorción electrostática (SEA) es posible obtener catalizadores altamente dispersos. En la actualidad, se ha desarrollado una alternativa al proceso convencional de preparación de catalizadores por SEA, que consiste en utilizar un soporte conformado por dos componentes con diferente punto de carga cero (PZC) [3]. Así, es posible depositar de manera selectiva un precursor metálico sobre uno de los dos componentes del soporte, a través del control de su carga electrostática superficial. Este trabajo se ha enfocado en el estudio del pH de síntesis de catalizadores preparados por SEA con el objetivo de analizar la modificación de las interacciones Pt-Co en un catalizador de Pt soportado sobre óxido de cobalto (PZC = 7.6), previamente depositado sobre óxido de titanio (TiO₂, PZC = 5.2) y su efecto en la actividad catalítica para la reacción PROX.

METODOLOGÍA: Los catalizadores Pt/CoO_x/TiO₂ fueron sintetizados mediante el método SEA utilizando un soporte 10% Co/TiO₂ preparado por impregnación por humedad incipiente y después calcinado a 400 °C. Para la síntesis de los catalizadores Pt/CoO_x/TiO₂ se utilizaron soluciones precursoras de ácido hexacloroplatínico (CPA) acondicionadas a diferentes valores de pH (entre 3.0 y 8.0), con una carga de Pt nominal de 1 wt%. Estos catalizadores fueron secados al vacío a temperatura ambiental durante 12 h, para posteriormente ser calcinados a 200 °C por 2 h y reducidos en H₂ puro a 100 °C con una rampa de calentamiento de 1 °C/min. Todos los catalizadores fueron caracterizados por TPR, XPS, DRIFTS en modo *operando*, HR-TEM y quimisorción de CO. Los análisis de la actividad catalítica se llevaron a cabo en un reactor tubular de lecho empacado bajo condiciones diferenciales, utilizando una mezcla de reactantes conformada por 1% CO, 1% O₂ y 60% H₂ bal. en He, a una velocidad espacial de 200 L/h-g_{cat}.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN: La dispersión de Pt (D_{Pt}) de todos los catalizadores fue mayor que 85%, con tamaños de cristalito de Pt (d_{Pt}) entre 1.0 y 1.5 nm. Estos resultados han permitido confirmar que mediante el método SEA es posible preparar catalizadores de Pt altamente dispersos sobre un soporte dual CoO_x/TiO₂. Además, se pudo observar que el catalizador preparado a un pH de 6.0, tuvo una mayor D_{Pt}, lo cual podría deberse a una mejor distribución del metal noble sobre el soporte dual, especialmente sobre el co-soporte de CoO_x.

De acuerdo a la Fig. 1, el catalizador preparado a pH 6.0 alcanzó la mayor actividad catalítica para la reacción PROX, tanto en términos de conversión de CO (X_{CO}) y S_{CO_2} , como en términos de la actividad catalítica intrínseca expresada por TOF (Fig. 2). Por otra parte, a pesar que el pH de síntesis de 3.0 haya favorecido a una mayor adsorción selectiva de Pt sobre el soporte dual, el catalizador preparado a esta condición presentó una actividad mucho más baja que los catalizadores preparados a pHs entre los PZCs de los componentes del soporte, lo cual es un resultado interesante de analizar debido a que no existen reportes relacionados a este efecto [3]. La actividad de estos catalizadores ha sido relacionada con la concentración de sitios interfaciales ($Pt-CoO_x$)_i, que fue obtenida mediante TPR y XPS. Como se muestra en la Figura 2, la formación de este tipo de interacciones Pt-Co fue mayor para el catalizador preparado a un pH de 6.0, permitiendo indicar que al trabajar a condiciones de pH entre los PZCs de los componentes del soporte, se favorece a una deposición selectiva de Pt sobre el co-soporte, permitiendo generar un efecto promotor sobre la reacción PROX a través de una mayor generación de sitios interfaciales ($Pt-CoO_x$)_i.

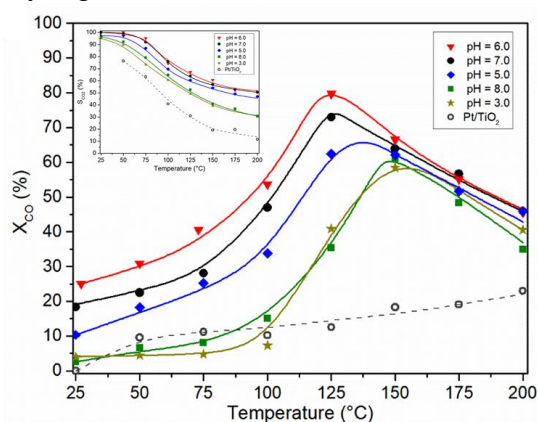


Figura 1. X_{CO} y S_{CO_2} (inserto) de los diferentes catalizadores en función de la temperatura de reacción PROX.

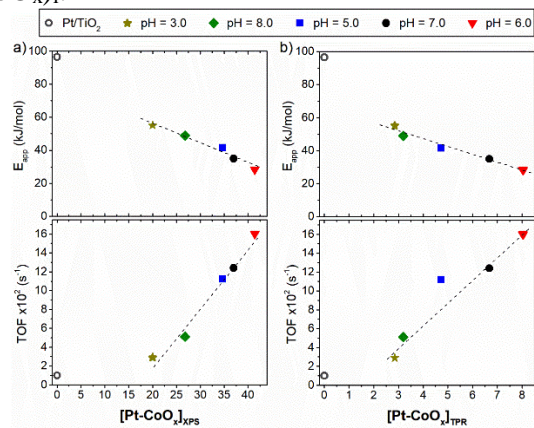


Figura 2. TOF y E_{ap} de los catalizadores Pt/CoO_x/TiO₂ en función de la concentración de sitios interfaciales obtenida por a) XPS y b) TPR

CONCLUSIONES: Se correlacionó la actividad de los catalizadores Pt/CoO_x/TiO₂ preparados por SEA a diferentes valores de pH con la concentración de sitios interfaciales ($Pt-CoO_x$)_i obtenida mediante XPS, TPR y DRIFTS. La concentración de estos sitios fue mayor para el catalizador preparado a pH 6.0, permitiendo concluir que se genera un mayor efecto promotor al trabajar a condiciones de pH que aseguren una mayor generación de sitios interfaciales Pt-Co, como es el caso de la adsorción electrostática selectiva de Pt sobre CoO_x.
AGRADECIMIENTOS: CONICYT (Beca de Doctorado Nacional 2015, Folio 21150520, Proyecto FONDECYT 1171193).

REFERENCIAS:

- [1] A. López, N. Navascues, R. Mallada, S. Irusta, Pt-CoO_x nanoparticles supported on ETS-10 for preferential oxidation of CO reaction, *Appl. Catal. A, Gen.* 528 (2016) 86–92.
- [2] D.I. Potemkin, E.Y. Filatov, A.V. Zadesenets, P.V. Snytnikov, Y.V. Shubin, V.A. Sobyenin, Preferential CO oxidation over bimetallic Pt-Co catalysts prepared via double complex salt decomposition, *Chem. Eng. J.* 207–208 (2012) 683–689.
- [3] C. Navas-Cárdenas, N. Benito, E.E. Wolf, F. Gracia, Effect of Pt-MO_x (M = Fe, Co) interaction on the preferential oxidation of CO over Pt/MO_x/TiO₂ catalysts prepared by selective electrostatic adsorption, *Appl. Catal. A, Gen.* 576 (2019) 11–19.