LIBRO DE RESÚMENES

X JORNADAS CHILENAS DE CATÁLISIS Y ADSORCIÓN

LIBRO DE RESÚMENES

Organiza

DIVISION DE CATÁLISIS Y ADSORCIÓN,

SOCIEDAD CHILENA DE QUÍMICA

28 al 30 noviembre 2018

Termas de Quinamávida, Linares, Chile

ÍNDICE Tabla de contenidos

Editorial - Saludo de Bienvenida	4
Comité Organizador	5
Comité Científico	5
Auspiciadores	6
Programa de actividades	7
Póster	10
Presentadores en sala	11
Resúmenes de trabajos	12

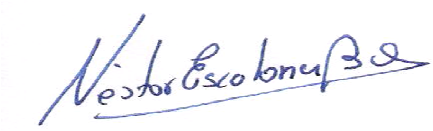
EDITORIAL

La catálisis es una disciplina inter y multidisciplinaria y fundamental para el desarrollo industrial a través de síntesis de compuestos químicos y producción de energía, así como, para dar soluciones a problemas ambientales. La División de Catálisis y Adsorción viene desde el año 2000 realizando interrumpidamente encuentros científicos cada 2 años, con el objetivo de promover esta disciplina a través de intercambio de ideas, crear nuevos vínculos, fortalecer los existentes así como fomentar lazos de amistad. En esta oportunidad, nos hemos vuelto a reunir en las Termas de Quinamávida, cercano a la ciudad de Linares para realizar las X Jornadas Chilenas de Catálisis y Adsorción

Agradecemos profundamente a nuestros conferencistas, profesores: Päivi Mäki-Arvela, Héctor Mansilla, Alejandro Toro-Labbe, Pedro Ávila, Paulo Araya, Catherine Sepúlveda, Prashant Deshlahra y por vuestra colaboración científica así como los lazos de amistad. Hacemos extensivos los agradecimientos a los integrantes del Comité Científico por la revisión y sugerencias para contribuir a los trabajos presentados.

En esta oportunidad hemos aceptado 38 contribuciones científicas, de los cuales 20 fueron aceptados en la modalidad oral y 18 en poster. Estos 38 trabajos presentan un significante incremento de las últimas jornadas y esto demuestra el interés y compromiso de los investigadores para desarrollar la Catálisis Heterogénea, Catálisis Homogénea, Catálisis Enzimática, Fotocatálisis, Catálisis Computacional y Adsorción en nuestro país.

Esperamos que disfruten estas jornadas y agradecemos vuestra activa participación.



Dr. Néstor Escalona B.

Presidente Comité Organizador

Dr. Rafael García L.

Presidente Comité Científico

X JORNADAS CHILENAS DE CATÁLISIS Y ADSORCIÓN

28 AL 30 NOVIEMBRE 2018, TERMAS DE QUINAMÁVIDA, LINARES, CHILE

COMITÉ ORGANIZADOR

Presidente	Dr Néstor Escalona, Pontificia Universidad Católica
Vice-presidente	Dr. Patricio Baeza, Pontificia Universidad Católica de Valparaíso
Tesorera	Dra. Catherine Sepúlveda, Universidad de Concepción
Secretaria	Dra. Doris Ruiz, Universidad de Concepción

COMITÉ CIENTÍFICO

Presidente

Dr. Rafael García Lovera
Universidad de Concepción

Integrantes

Dr. René Rojas Guerrero
Pontificia Universidad Católica de Chile
Dr. Pedro Aguirre Álvarez
Universidad de Chile
Dr. Francisco Gracia Caroca
Universidad de Chile
Dr. Ricardo José Chimentón
Universidad de Concepcion
Dr. Romel Jiménez Concepción
Universidad de Concepción
Dr. Héctor Valdés Morales
Universidad Católica de la Santísima Concepción
Dr. Alejandro Toro Labbé
Pontificia Universidad Católica de Chile
Dra. Lorena Barrientos Poblete
Pontificia Universidad Católica de Chile
Dr. Héctor Mansilla González
Universidad de Concepción
Dra. Lorena Wilson Soto
Pontificia Universidad Católica de Valparaiso
Dr. Juan Ojeda Herrera
Universidad de Valparaíso

AUSPICIADORES

Organiza

PROGRAMA

Miércoles 28 de Noviembre:

- **14.00 a 15.00 horas: Inscripciones y entrega de materiales**
- **15.00 a 15.15 horas: Inauguración, palabras de bienvenida**
- **15.15 a 16.00 horas: Plenary Lecture 1: Prof. Päivi Mäki-Arvela;**

Doris Ruiz:

"Hydrodeoxygenation of phenolic compounds over noble metal supported catalysts: Kinetics, modelling and thermodinamics analysis"

- **16.00 a 17.20 horas: Presentaciones orales (4)**

Gonzalo Águila:

1. **(16.00 a 16.20)** ESTUDIO DE LA HDO DEL GUAIACOL SOBRE CARBUROS DE MOLIBDENO; **Elodie Blanco**, Diego Aguirre, Catherine Sepúlveda, José L. García-Fierro, Néstor Escalona.
2. **(16.20 a 16.40)** ESTUDIO DEL EFECTO DEL SOPORTE EN CATALIZADORES DE Cu PARA LA HIDRODESOXIGENACIÓN DE ÁCIDO LEVULÍNICO; **Mauricio Bustos**, Catherine Sepúlveda; Rafael García, Ricardo Chimentao.
3. **(16.40 a 17.00)** HIDRODESOXIGENACIÓN DE ÁCIDO LEVULINICO SOBRECATALIZADORES DE $Cu/WO_3(x)$-Al_2O_3; **Malesela Mafokoane,** Catherine Sepúlveda, Rafael García, Néstor Escalona
4. **(17.00 a 17.20)** CATALIZADORES DE COBRE EN LA DESHIDRATACION DEL GLICEROL: EFECTO DE LA DISPERSION Y CANTIDAD TOTAL DE SITIOS ACIDOS; **C. Torres**, R. García, D. Ruiz, P. Hirumsit, R. J. Chimentão.

- **17.20 a 17.35 horas: Café**

- **17.35 a 18.15 horas: presentaciones orales (2)**

Rafael García

5. **(17.35 a 17.55)** EFECTO DEL TAMAÑO DE PARTÍCULA EN LA ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA DE ARENA DE RUTILO EN LA DECOLORACIÓN DE AZUL DE METILENO**; C. Retamoso**, N. Escalona, M. González, L. Barrientos, P. Allende-González, S. Stancovich, R. Serpell, J. L. G. Fierro, and M. Lopez
6. **(17.55 a 18.15)** Estudios sobre la conversión de ácido levulínico utilizando catalizadores de óxido de renio; **Romina Bassi**, Ursula Bentrup, Néstor Escalona, Patricio Baeza.

- **18.15 a 19.00 horas: Plenary Lecture 2: Prof. Héctor Mansilla;**

"Remoción de contaminantes en solución mediante fotocatálisis heterogénea"

Jueves 29 de Noviembre:

Néstor Escalona:

- **08.30 a 09.15 horas: Plenary Lecture 3 :Prof. Alejandro Toro;**

"Toward the Design of Reaction Adapted Catalysts. What the Theory can Do."

- **09.15 a 10.15 horas: Presentaciones orales (3)**

Alejandro Toro:

7. **(09.15 a 09.35)** CATÁLISIS COMPUTACIONAL: UNA MIRADA TEÓRICA A PROCESOS DE METÁTESIS DE OLEFINAS Y CELDAS SOLARES; **Katherine Paredes-Gil**, Xavier Solans-Monfort, Fernando Mendizábal.
8. **(09.35 a 09.55)** ESTUDIO TEÓRICO DE LA REACCIÓN DE METANACIÓN DE COx SOBRE CATALIZADORES MONO Y BIMETÁLICOS NiCo; **Sebastian Godoy**, Romel Jiménez, Alejandro Karelovic.
9. **(09.55 a 10.15)** ROL DE LOS COMPUESTOS INTERMETÁLICOS PdGa Y PdZn EN LA HIDROGENACIÓN DE CO_2 A METANOL; **Raydel Manrique**, Romel Jiménez, Jhonatan Rodríguez-Pereira, Víctor Baldovino Medrano, Alejandro Karelovic.

- **10.15 a 10.30 horas: Café**
- **10.30 a 12.10 horas: Presentaciones orales (4)**

S. Alejandro-Martín:

10. **(10.30 a 10.50)** ADSORCIÓN DE COBRE Y HIERRO DESDE UNA SOLUCIÓN QUE SIMULA UN DRENAJE ÁCIDO, MEDIANTE ESCOBAJO DE UVA Y CUESCO DE PALTA; Catalina Morandé, María Paz Domínguez, **Paula Guerra.**
11. **(10.50 a 11.10)** BIOSORCIÓN DE COBRE Y MANGANESO DESDE SOLUCIONES ACUOSAS UTILIZANDO EL MARLO DE MAÍZ (zea maiz); **Franklin Ore Jimenez**, Hugo Chirinos Collantes, Guy Carvajal Carranza Carmencita Lavado Meza.
12. **(11.10 a 11.30)** EFECTO DEL pH EN LA ADSORCIÓN ELECTROSTÁTICA DE Pt SOBRE ÓXIDOS COMPUESTOS PARA LA OXIDACIÓN PREFERENCIAL DE CO; **Carlos Navas-Cárdenas**, Eduardo Wolf, Noelia Benito, Francisco Gracia.
13. **(11.30 a 11.50)** EFECTO DE LAS PROPIEDADES QUIMICAS SUPERFICIALES DE CATALIZADORES Ni/CNTs SOBRE LA CONVERSION DE FURFURAL EN LA INTERFASE DE EMULSIONES WATER-OIL; **C. Herrera**, A. Rosenkranzb, J. L. Garcia-Fierro, N. Escalona.

Sichem Guerrero:

- **11.50 a 12.20 horas: Keynote 1:Prof. Pedro Avila; "DeNOx catalysts improvement for low temperature SCR processes"**
- **12.20 a 15.00 horas: Almuerzo**

Francisco Gracia:

- **15.00 a 15.30 horas : Keynote 2: Prof. Paulo Araya; "Catalizadores de óxido de Cu y Cu-Ce soportados y su actividad en reacciones de oxidación de CO, WGS y descomposición de N_2O"**
- **15.30 a 15.45 horas: Café**
- **15.45 a 17.00 horas: sesión de Poster**

Viernes 30 de Noviembre:

Néstor Escalona:

- **08.30 a 09.00 horas: Keynote 3: Prof. Catherine Sepúlveda; "Obtención de productos químicos a partir de la hidrogenólisis de glicerol. Efecto de la modificación del soporte y fase activa"**
- **09.00 a 10.20 horas: presentaciones orales (4)**

Alejandro Karelovich

14. **(09.00 a 09.20)** AMINACIÓN DIRECTA DE 5-HIDROXIMETILFURFURAL SOBRE CATALIZADORES DE IRIDIO; **Karen Morales**, Patricio Morales, Jerson Aburto, Ricardo Chimentón, Doris Ruiz.
15. **(09.20 a 09.40)** ESTUDIO DE LA CARGA DE Fe Y LA TEMPERATURA DE TRATAMIENTO DE CATALIZADORES Fe_2O_3/Al_2O_3 EN LA DESCOMPOSICIÓN DE N_2O; Sichem Guerrero, Rene Rojas, Paulo Araya, **Gonzalo Águila.**
16. **(09.40 a 10.00)** PIRÓLISIS CATALITICA DE BIOMASA: INFLUENCIA DE LAS CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DE LA ZEOLITA NATURAL; **S. Alejandro-Martín,** C. Cerda-Barrera, A. Montecinos Acaricia, Hatier Díaz Pérez.
17. **(10.00 a 10.20)** UTILIZACIÓN DE POTASIO PARA REGULAR LA OXIDACIÓN DE NAFTALENO Y CO DURANTE LA REDUCCIÓN DE NO EN EXCESO DE OXÍGENO SOBRE $Cu/Ce/TiO_2$-SiO_2; Camila Morales, Naima López, Gonzalo Águila, Paulo Araya, **Sichem Guerrero.**

- **10.20 a 10.35 horas: Café**
- **10.35 a 11.35 horas: presentaciones orales (3)**

Romel Jimenez:

18. **(10.35 a 10.55)** CINETICA DE LA HIDROGENACIÓN DE CO_2 USANDO UN CATALIZADOR DE BAJO COSTO EN BASE A Fe; Nicolás Bernales, Claudia Ulloa, **Ximena García.**
19. **(10.55 a 11.15)** HIDROGENACION DE $KHCO_3$ ACUOSO SOBRE CATALIZADORES DE Pd: EFECTO DEL SOPORTE; Rafael García, Catherine Sepúlveda y **Edgardo Leal.**
20. **(11.15 a 11.35)** ESTUDIO DE LA CINÉTICA Y SENSIBILIDAD ESTRUCTURAL DE LA SÍNTESIS DE METANOL SOBRE CATALIZADORES DE COBRE; **Alejandro Karelovic**, Gabriel Galdames, Juan C. Medina, Claudia Yévenes, Yanitza Barra, Romel Jiménez.

Romel Jimenez:

- **11.35 a 12.05 horas: Keynote 4: Prof. Prashant Deshlahra; "Influence of Tightly Confining Pores on Selective Oxidative Conversion of Small Alkanes: Experiment and Theory")**
- **12.05 a 13.00 horas: Cierre y asamblea de la División**
- **13.00 a 15.00 horas: Almuerzo**

POSTER

1. DISEÑO ESTADÍSTICO PARA LA REMOCIÓN DE CROMO HEXAVALENTE Cr (VI) UTILIZANDO TUSA DE MAÍZ COMO ADSORBENTE ALTERNATIVO; **Gómez Luis M** , Marín-Vargas-Federico, Hormaza Angelina.
2. ADSORCIÓN DE BORO DESDE SOLUCIONES ACUOSAS MEDIANTE CASCARA DE HUEVO; **Felipe Andrés Meza González** , Paula Guerra Pinto.
3. EFECTO DE VARIABLES AMBIENTALES EN LA ADSORCIÓN DE ETILENO UTILIZANDO ZEOLITA NATURAL CHILENA MODIFICADA; **Andrés A. Torres**, Héctor Valdés, Víctor A. Solar, Manuel S. Cepeda.
4. ESTUDIO DEL USO DE RESIDUOS DE ALCACHOFA COMO AGENTE ADSORBENTE; Stefan Cobián , **María Paz Domínguez** , Jeamilette Mendoza.
5. BIOADSORCIÓN CONTINUA DE AZUL DE METILENO MEDIANTE CÁSCARA DE BANANA; Jennifer Yhon, **María Paz Domínguez**.
6. DESULFURACIÓN Y DESNITROGENACIÓN POR ADSORCIÓN DE QUINOLINA Y 4,6-DMDBT SOBRE ALÚMINA MODIFICADA CON BORO Y NÍQUEL; **E. Camú**, C. Matus, F. Ramirez, J. Ojeda, P. Baeza.
7. DETERMINACIÓN DEL POTENCIAL DE REMOCIÓN DE AZUL DE METILENO EN SOLUCIÓN ACUOSA DE HUESO DE PALTA Y CARBÓN DE CUESCO DE PALTA; Efren Osorio, **María Paz Domínguez**, Néstor Escalona, Jeamilette Mendoza, Iván Cornejo, Patricio Nuñez.
8. ESTABILIZACIÓN DE CATALIZADORES ENZIMÁTICOS MEDIANTE INMOVILIZACIÓN Y ENTRECRUZAMIENTO CON POLIETILENIMINA; **OTTONE, Carmina**; ESPINOZA, Carolina; MUÑOZ, Mariela, MESA, Mónica; ROMERO, Oscar; WILSON LORENA.
9. Transformation of CO_2 by Main Group Catalysts; **Nery Villegas-Escobar**, Henry F. Schaefer III and Alejandro Toro-Labbé.
10. SÍNTESIS DE COMPLEJOS TETRA Y PENTA - COORDINADOS DE ALUMINIO CON LIGANDO AMIDINATO DERIVADO DE FERROCENO Y SU APLICACIÓN EN LA SÍNTESIS DE CARBONATOS CÍCLICOS A TRAVÉS DE LA TRANSFORMACIÓN CATALÍTICA DE CO_2; **Y. Ríos**, A. Acuña, H. Sánchez, Ma. C. V. Ortega Alfaro, J. López Cortés, R. Rojas.
11. MODIFICACION DE rGO POR B(C6F5)3 PARA GENERAR SINGLE-SITE LEWIS ACID rGO-O-B(C6F5)2 COMO COACTIVADOR DE COMPLEJOS DE NIQUEL, PARA PRODUCIR NANOCOMPOSITOS rGO-PE ALTAMENTE DISPERSOS; **Sebastián Correa**, René Rojas.
12. HIDROGENACIÓN DE PIRUVATO DE ETILO SOBRE CATALIZADORES DE IRIDIO. EFECTO DE LAS PROPIEDADES DEL SOPORTE; **Patricio Morales**, Jerson Aburto, Karen Morales, Andre R. Martins, Doris Ruiz.
13. METANACIÓN DE CO SOBRE COBALTO CON DIFERENTES GRADOS DE COORDINACIÓN SUPERFICIAL; José Castillo, Karen Aravena, Alejandro Karelovic, **Romel Jiménez**.
14. EFECTOS ESTRUCTURALES DE ORGANOSILICAS HÍBRIDAS SOBRE NANOPARTÍCULAS DE COBRE; Cristián Valdebenito, Michael Nazarkovsky , Gustavo Chacón , Oriol Martínez-Ferraté , Ingrid Ponce , Jesum Alves Fernándes and **Gabriel Abarca**.
15. Fe SOPORTADO EN AEROGELES DE CARBÓN PARA LIMPIEZA DE GASES DE GASIFICACIÓN: DESCOMOSICIÓN DE TOLUENO; **Oscar Gómez-Capiro**, Luis E. Arteaga Pérez, Romel M. Jiménez Concepción.
16. USO DE UN RESIDUO SIDERÚRGICO COMO CATALIZADOR EN LA HIDROGENACIÓN DE CO – ESTUDIO CINÉTICO; Paulina Melo, Claudia Ulloa, Romel Jiménez, Ximena García.
17. ESTUDIO DE LA ACTIVACIÓN TÉRMICA DE ({[Ln2Cu3(IDA)6]•8H2O}N (LnIII: LaIII, GdIII, YbIII) EN LA OXIDACIÓN AÉROBICA DE CICLOHEXENO; **P. Cancino**, C. Stevens, C. Kremer, E. Spodine.
18. CO_2 METHANATION OVER Ni-OLIVINE CATALYSTS; Alessandro Taras, Carlos Navas-Cárdenas, Adriana Blanco, Gabriele Mulas, Francisco Gracia.

PRESENTADORES EN SALA

X Jornadas Chilenas de Catálisis y Adsorción

28 al 30 noviembre 2018, Termas de Quinamávida, Linares, Chile

Miércoles 28	Jueves 29	Viernes 30
15.15 a 16.00 h Doris Ruiz	08.30 a 09.15 h Néstor Escalona	08.30 a 09.00 h Néstor Escalona
16.00 a 17.20 h Gonzalo Águila	09.15 a 10.15 h Alejandro Toro:	09.00 a 10.20 h Alejandro Karelovich
17:35 a 18.15 h Rafael García	10.30 a 12.10 h Alejandro-Martín	10.35 a 11.35 h Romel Jiménez:
	11.50 a 12.20 h Sichem Guerrero:	11.35 a 12.05 h Romel Jimenez:
	15.00 a 15.30 h Francisco Gracia	

Resúmenes de trabajos

Hydrodeoxygenation of phenolic compounds over noble metal supported catalysts: Kinetics, modelling and thermodynamic analysis

Päivi Mäki-Arvela

Johan Gadolin Process Chemistry Centre, Åbo Akademi University, Turku, Finland

Pyrolysis of biomass and lignin extraction have been intensively studied for production of bio-oil and lignin fractions. Phenolic compounds contain, however, still large amounts of oxygen not being suitable for a direct use as fuels, thus these compounds have been deoxygenated over various catalysts. Hydrodeoxygenation (HDO) of phenolic compounds is not very easy due to strong adsorption of multioxygenated compounds on the catalyst surface causing also coking and catalyst deactivation. In order to produce fully deoxygenated hydrocarbons, bifunctional catalysts are needed exhibiting both metal and acidic function. Several model compounds, such as guaiacol, anisole, vanillin and phenol have been intensively used in HDO using different catalysts. In this HDO of guaiacol, isoeugenol and vanillin is demonstrated over noble metal supported catalysts in a batch reactor

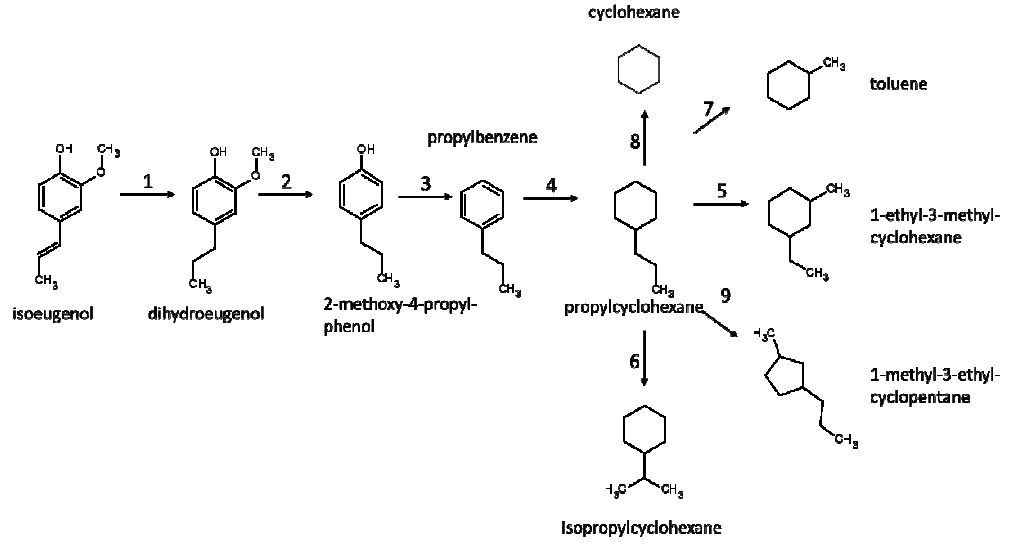


Fig. 1. Reaction scheme for hydrodeoxygenation of isoeugenol over Pt supported catalysts.

The aim of this work was to investigate both metal dispersion and the role of acidity in HDO of isoeugenol, guaiacol and vanillin. Several catalysts, such as Pt supported on zeolites and C as well as Pd, Au, Rh and Ru supported on active carbon were used. In isoeugenol HDO the best catalyst was Pt-H-Beta-300, for which also catalyst reuse after regeneration and reduction was successfully demonstrated. The kinetic data was modelled and thermodynamic analyses for isoeugenol hydrodeoxygenation was performed using thermodynamic approach Gibbs-Helmholtz equation. Vanillin HDO was investigated using noble metal catalysts supported on carbon in water as a solvent. An attempt towards industrial operation was performed via investigation of solventless HDO of a mixture of vanillin and guaiacol.

HDO of isoeugenol was typically performed at 200^{o}C under 30 bar hydrogen in dodecane as a solvent, whereas vanillin HDO was performed in water at 100^{o}C under 30 bar hydrogen. The reaction mixture together with the prereduced catalyst were loaded into the reactor and the reaction was started after pressurizing the reactor and reaching the desired temperature.

Internal and external mass transfer limitations were suppressed via using small catalyst particle size and high stirring speed. The samples were analyzed by GC and the products were identified with GC-MS..

The results revealed that isoeugenol can be completely hydrodeoxygenated over Pt/H-Beta-300 (number denotes Si/Al ratio) to propylcyclohexane with 89% selectivity after 240 min (Fig. 2).

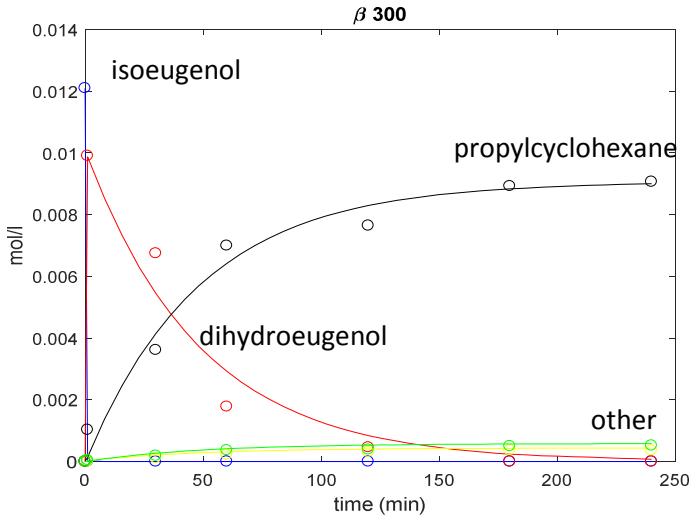


Fig. 2. Kinetics in hydrodeoxygenation of isoeugenol (0.012 mol/l) over Pt-H-Beta-300 at 200°C under 30 bar total pressure. Notation: lines denote modelling.

This catalyst was also regenerated, reduced and reused in the HDO of isoeugenol showing nearly the same performance as the fresh one. Thermodynamic analyses and kinetic modelling of the data were also performed for HDO of isoeugenol.

The most active catalyst in vanillin HDO in water at 100^{o}C under 30 bar hydrogen was Pd/C followed by Ru/C. Vanillin HDO proceeded via hydrogenation forming vanillyl alcohol further its hydrogenolysis forming a partially hydrodeoxygeated product, p-creosol. Both hydrogenation and hydrogenolysis were promoted by Pd/C, which exhibited rather high dispersion.

In HDO of vanillin-guaiacol mixture the main product was p-creosol with 92% selectivity at 91% conversion of vanillin after 4 h at 200^{o}C under 30 bar total pressure in hydrogen. Noteworthy is also that guaiacol did not give any hydrodeoxygenation products due to its strong adsorption on the catalyst surface at 200^{o}C.

In the final work a detail kinetic analysis and correlation of the catalyst performance with their properties will be done.

References:

Bomont, L et al.Eur. J. Inorg. Chem. 24 (2018) 2841-2854.

Santos, J. L. et al. Appl. Catal. A, Gen. 561 (2018) 137-149.

Sulman, A. et al. Catal. Lett. 148 (2018) 2856-2868.

Associate professor, Päivi Mäki-Arvela, docent in Chemical technology, at Åbo Akademi University, Turku Finland got her PhD in 1994. She has more than 310 scientific publications and 4 patents. Päivi Mäki-Arvela has been acting as a president of Nordic Catalysis Society and a board member of European Catalysis Society.

Päivi Mäki-Arvelas research activities are in the field of fine chemicals production over heterogeneous catalysts, synthesis of fuels from renewable feedstock, e.g. from algae, wood and triglycerides. The recent research interests of Päivi Mäki-Arvela have been in production of jet fuel via catalytic hydrodeoxygenation of lignin derived model compounds, hydroisomerization of long chain paraffins and oxidation of wood extractive betulin to pharmaceuticals over supported silver and gold catalysts. The main emphasis in these studies has been to elucidate the reaction mechanism and develop an active and selective catalyst for production of the target compound. The catalysts have been characterized with various physico-chemical methods via determining catalyst acidity, basicity, surface area, metal particle size and catalyst morphology. An important aim in Mäki-Arvelas research is to correlate catalyst properties with their performance. Kinetic modelling has also been used as a tool in these studies with the aim to propose a relevant kinetic model which is able to describe the kinetic data. In addition to catalytic synthesis of chemicals and fuels, Päivi Mäki-Arvela has investigated biogas purification with ionic liquids, wood and algae fractionation with ionic liquids and supercritical solvents.

ESTUDIO DE LA HDO DEL GUAIACOL SOBRE CARBUROS DE MOLIBDENO

Elodie Blanco[a,e*], Diego Aguirre[b,e], Catherine Sepulveda [c,e], José L. Garcia-Fierro[d], Nestor Escalona[a,b,e]

[a] Pontificia Universidad Católica de Chile, Departamento de Ingeniería Química y Bioprocesos.
[b]Pontificia Universidad Católica de Chile, Facultad de Quimica.
[c]Universidad de Concepción, Facultad de Ciencias Químicas, Casilla 160c,Concepción, Chile
[d]Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC, Cantoblanco, 28049 Madrid, España
[e] Nucleo Millenium en Procesos catalíticos para la química sustentable (CSC), Santiago (Chile)
*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 CO_2 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 pirolisis 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]. Se ha estudiado diversos catalizadores para esta reacción, entre los cuales están Mo_2C soportado sobre CNF[2], oxicarburos de molibdeno[1], nitruros y fosfuros de molibdeno[3], entre otros. Debido a la complejidad de la composición del bio-oil, el estudio de la conversión de moléculas modelos, guaiacol, anisol, fenol, entre otras, permite investigar la actividad catalítica de nuevos materiales preparados [6]. En el presente trabajo, se estudió por una parte, el efecto de las variables de presión y temperatura de reacción sobre la distribución de productos en la reacción HDO del guaiacol. Además, se exploró diferentes métodos de preparación de carburos de molibdeno así como el efecto de la temperatura de carburización.

METODOLOGÍA:

Un carbón activado (AC) comercial (Cudumil, Petrochil S.A.) fue usado como soporte (partículas <150 μm). Los catalizadores de carburos fueron preparados por impregnación del precursor metálico sobre el AC. El catalizador fue carburizado a distintas temperaturas (550-800°C) mediante dos métodos, la reducción carbotermal (CHR) con H_2 puro, donde la fuente de carbón para la carburización es el soporte, y la reducción a temperatura programada (TPR) con una mezcla de H_2/C_2H_4. Finalmente, los catalizadores fueron pasivados a temperatura ambiente previo almacenamiento. Los catalizadores fueron caracterizados por difracción de rayos X (DRX), fisisorción de N_2, quimisorción de CO y TPR-MS en un equipo Micromeritics modelo 3Flex. Las propiedades catalíticas de los materiales en la reacción de HDO del guaiacol fueron realizada en un reactor Parr de 100 mL con agitación, equipado con un toma muestra. Se usó como solvente el *n*-dodecano. Se estudió el efecto de la presión (20-50 bar) y de la temperatura (300-350°C). La reacción fue de 4h y muestras fueron tomadas a distintos tiempos. Los productos fueron analizados con un GC-FID (GC-2010 Plus Shimadzu) equipado con una columna Elite-1.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN:

Las caracterizaciones de los catalizadores mostraron la obtención de fase carburizada en todos los casos pero con diferentes proporciones. La síntesis mediante TPR permitió la

obtención de mayor cantidad de Mo carburizado. Por otra parte, el XPS mostro en el caso de la preparación por CHR, que la fase carburizada es menos estable y se oxida a lo largo del tiempo en oxicarburo (Mo-CHR ox). Para prevenir este proceso de oxidación, se repitió la síntesis y los carburos se conservaron al vacío en un desecador. (Mo-CHR).

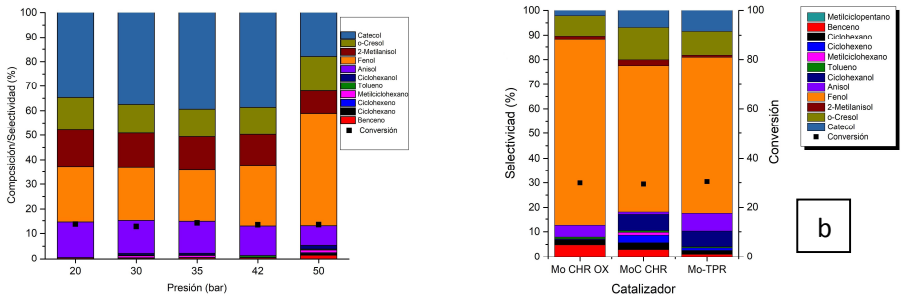


Figura 1. Distribución de productos observada a isoconversión en la HDO del guaiacol a 350°C a.) sobre Mo-CHR a diferentes presiones, 15% conversión, b.) A 50 bares se compara el efecto del tipo de carburizacion, 30% conversión.

En el caso de Mo-CHR, se efectuó un estudio del efecto de la temperatura y presión en el caso de la HDO del guaiacol. La temperatura no afecta aparentemente la distribución de productos; sin embargo, bajas presiones (<50 Bar) mostró favorecer la demetilacion del guaiacol en catecol. Se puede considerar que se alcanzó el equilibrio a partir de 20 bares, ya que no se observa cambios en la selectividad. A 50 bares, la reacción de demetoxilacion en fenol, es termodinámicamente más favorable, ya que no hay productos gaseosos como el metano (Figura 1.a). Adicionalmente, el tipo de carburización así como la relación de carburo/oxicarburo afecta la distribución de productos obtenida (Figura 1.b.). La formación de catecol parece estar vinculada a una mayor cantidad de Mo carburizado, en tanto que el oxicarburo favorece la obtención de fenol y benceno. Finalmente, el tipo de carburización también afecta las propiedades ácido-básicas, lo que promueve trans alquilaciones en el caso del método CHR, que favorece la formación de cresoles y metilanisol.

CONCLUSIONES:

El presente estudio presenta el efecto de las condiciones de reacción sobre la distribución de productos, en donde se observó que a bajas presiones hay una mayor selectividad a la producción de catecol sobre catalizadores de carburo. Además, se observó que catalizadores tipo oxicarburo favorecen la producción mayoritaria de fenol mientras que los carburos promueven la obtención tanto de fenol como de catecol a la misma presión de H_2.

AGRADECIMIENTOS: Fondecyt N°3170072, Conicyt Pia/apoyo CCTE AFB170007, Fondequip Nº EQM160070 y el nucleo Milenio sobre la quí

REFERENCIAS:

1- H.Wang, S. Liu, K.J. Smith. Energy Fuels 30(2016) 6039-6049
2- A.L. Jongerius, R.W. Gosselink, J. Dijkstra, J.H. Bitter, P.C.A. Bruijnincx, B.M. Weckhuysen, Chem. Cat. Chem 5(2013) 2964-2972.
3- S. Boullosa-Erias, R. Lødeng, H. Bergem, M. Stöcker, L. Hannevold, E.A. Blekkan Catalysis Today 223(2014) 44-53
4- M. Lu, F. Lu, J. Zhu, M. Li, J. Zhu, Y. Shan Reac. Kinet. Mech. Cat. 115(2015) 251-262
5- W.S. Lee, Z. Wang, R.J. Wu, A. Bhan Journal of Catalysis 319(2014) 44-53
6- E. Santillan Jimenez, M. Perdu, R. Pace, T. Morgan, M. Crocker. Catalysts 5(2015) 424-441

ESTUDIO DEL EFECTO DEL SOPORTE EN CATALIZADORES DE Cu PARA LA HIDRODESOXIGENACIÓN DE ÁCIDO LEVULÍNICO

Mauricio Bustos[a,b], Catherine Sepúlveda[a,b], Rafael García[a], Ricardo Chimentao[a].

[a]Universidad de Concepción, Facultad de Ciencias Químicas, Casilla 160c, Concepción, Chile.
[b]Millenium Nuclei on Catalytic Processes towards Sustainable Chemistry (CSC)

Palabras claves: Hidrodesoxigenación, Cobre, efecto-soporte, ácido levulinico

INTRODUCCIÓN

El ácido levulínico es una molécula plataforma muy versátil para la producción de productos químicos y combustibles líquidos [1]. Diversos estudios han encontrado que el uso de catalizadores de cobre en la hidrodesoxigenación (HDO) del ácido levulínico (AL) en distintos soportes tales como: ZrO_2 [1], Al_2O_3 [2], SiO_2 [3] posee una buena actividad catalítica, presentando elevados rendimientos hacia γ-valerolactona (GVL), 2-metiltetrahidrofurano (2MTHF), 1,4-pentanodiol (1,4-PDO), los cuales poseen usos como solventes, industria alimenticia y en combustibles. [1] El objetivo de este proyecto es estudiar el efecto del tipo de soporte y se espera que la propiedad acido base influencie la actividad y selectividad catalítica en la HDO del ácido levulínico.

METODOLOGÍA: Los catalizadores fueron preparados por el método de impregnación en seco con un precursor de $Cu(NO_3)_2x3H_2O$ en soportes de γ-Al_2O_3, SiO_2, SiO_2-Al_2O_3, La_2O_3 y ZrO_2. Se impregnó el precursor con una solución ajustada al volumen de poros de cada soporte. Se dejó impregnar por 48 horas, se secaron a 110°C por 12 horas y se calcinaron a 550°C por 3 horas. Previo a la reacción, los catalizadores fueron reducidos *ex situ* en un flujo de 5 % H_2/N_2 a 350 °C por 4 horas. Las actividades catalíticas fueron realizadas en un reactor Parr operado en modo Batch N°4848 adicionando 0.2500 g de catalizador reducido, 0.456 [mol L^{-1}] ácido levulínico**,** 80 [mL] de 1,4-dioxano y 700 [uL] de hexadecano como estándar interno. La reacción constó de 6 horas a 250°C y 50 bar de $H_{2(g)}$, se obtuvieron muestras en función del tiempo y analizadas por cromatografía gaseosa con detector FID. Los catalizadores fueron caracterizados por análisis de adsorción de N_2, RTP- H_2, absorción atómica y DTP-NH_3.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN: La tabla n°1 presenta las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores, su actividad y selectividad catalítica en la HDO de AL. Se observa que el % m/m de Cu, y el n° de átomos son similares en los catalizadores. Por otro lado, el catalizador reducido que posee la mayor cantidad de sitios ácidos por análisis de DTP-NH_3 es el de SiO_2-Al_2O_3 y el catalizador menos ácido es La_2O_3, atribuido posiblemente a la mayor presencia de sitios básicos superficiales [4]. Los resultados en la fig.1 muestran un variado comportamiento en los perfiles de reducción de las especies de Cu, atribuido a diferentes interacciones metal-soporte, donde los catalizadores soportados en SiO_2, SiO_2-Al_2O_3 y La_2O_3 poseen un peak principal de reducción en alrededor de los 300 °C, mientras que para Cu/Al_2O_3 es 250°C y para Cu/ZrO_2 es 190°C. Respecto a la actividad catalítica (V_i), la fig. 2 muestra que el catalizador de La_2O_3 es alrededor de 4,5 veces más activo que el de Al_2O_3, además de presentar una conversión del 100 % a las 4 horas de reacción. Las diferencias de estos comportamientos no podría ser atribuido solo a los sitios activos de

cobre, ya que por absorción atómica se obtuvo que el catalizador más activo (Cu/La_2O_3) presente solo 1,7 veces más átomos de Cu que el catalizador de Cu/Al_2O_3. En relación a la selectividad calculada al 10% de conversión de AL, el catalizador de Cu/La_2O_3 presenta la menor selectividad hacia GVL, probablemente por la formación de productos a partir de GVL (determinaciones por GC-MS se están realizando para la identificación de los productos). Por otro lado, el catalizador Cu/SiO_2-Al_2O_3 presentó casi nula actividad catalítica atribuida posiblemente a la formación de coque por su elevada acidez. Para el estudio de la dispersión real de Cu se realizarán medidas de titulación de N_2O, estudios de DRX, XPS y DTP-CO_2 se realizarán para analizar estructuras cristalinas, sitios activos básicos y relaciones superficiales atómicas metal-soporte, para corroborar los resultados obtenidos.

Tabla n°1: Propiedades fisicoquímicas y actividad catalítica de los distintos catalizadores

Catalizador	% m/m Cu	Át. Cu/nm^2 de soporte	S_{BET} Soporte [$m^2 g^{-1}$]	S_{BET} catalizador [$m^2 g^{-1}$]	Vi [molec $át^{-1}$ s^{-1}]	NH_3 [mmol $NH_3 g^{-1}$]	Selectividad GVL %	Conversión (4 h)
Cu /Al2O3	1.00	0.42	227	225	0.16	0.600	64	62
Cu /SiO2-Al2O3	2.31	0.58	378	341	-	1.335	-	-
Cu /SiO2	1.78	0.52	323	310	0.04	0.103	77	40
Cu /ZrO2	0.68	0.58	112	72	0.09	0.313	81	42
Cu /La2O3	0.27	0.71	36	26	0.73	0.008	52	100

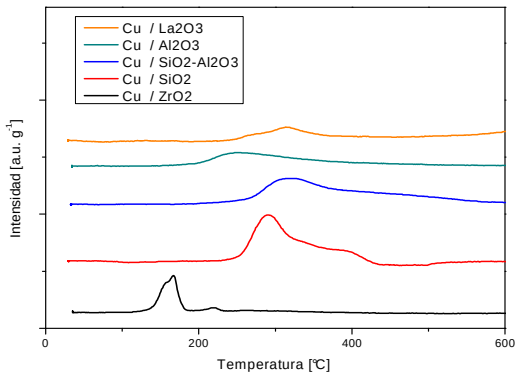


Figura 1. Perfiles de RTP de Cu/soporte

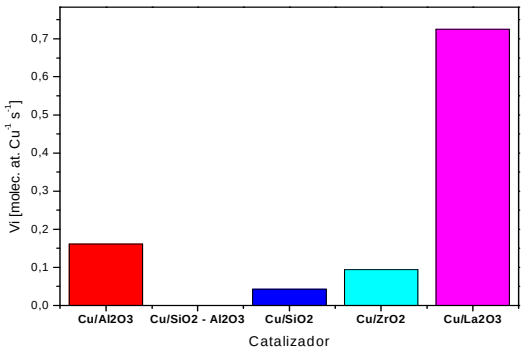


Figura 2. Vi sobre catalizadores de Cu/Soporte

CONCLUSIONES: Las diferencias en actividad catalítica no se pueden atribuir exclusivamente a los sitios activos metálicos o la acidez en la superficie. En relación a la selectividad, se observó que el catalizador Cu/La_2O_3 mostró la menor selectividad hacia GVL, posiblemente por la formación de productos hidrogenados a partir de GVL. Estos resultados sugieren que la presencia de sitios básicos podría favorecer la selectividad hacia productos como por ejemplo el 1,4-PDO, altamente deseables en la industria. [4]

AGRADECIMIENTOS: Proyecto VRID-enlace 218.022.029-1.0, "Núcleo Milenio en Procesos catalíticos hacia la Química sustentable (CSC)"

REFERENCIAS:

1- J.J. Bozell, LMoens, D.C Elloit, Y Wang, G. G. Neuescwander, S. W. Fitzpatrick, R. L. Bilski, J. L. Jarnefeld, Vol. 28 Resources, Conservation and Recycling, 2000. 227-239.
2- Amol M. Hengne, Chandrashekhar V. Rode, 2012. Green Chem., vol 14. 1064 – 1072.
3- P. P. Upare, Jong-Min Lee, Young KyuHwang, Jeong-Ho Lee, Shiva B. Halligudi, Jin-SooHwang, Jong-San Chang. ChemSusChem Vol. 4, Issue 12 (2011). 1749-1752. 4. W. Song, Z. Chen, W. Lai, I. Rodriguez, X. Yi, W. Weng, W. Fang, 2017. Applied Catalysis A: General, vol 540. 21-30.

HIDRODESOXIGENACIÓN DE ÁCIDO LEVULINICO SOBRE CATALIZADORES DE $Cu/WO_3(x)-Al_2O_3$

Malesela Mafokoane[a,d], Catherine Sepúlveda[a,d], Rafael Garcia[a] Néstor Escalona [b,c,d]

[a]Universidad de Concepción, Facultad de Ciencias Químicas, Casilla 160c, Concepción, Chile.
[b]Departamento de Ingeniería Química y Bioprocesos, Escuela de Ingeniería, Pontificia Universidad Católica de Chile, Avenida Vicuña Mackenna 4860, Macul, Santiago, Chile, [c]Facultad de Química, Pontificia Universidad Católica de Chile.
[d]Millenium Nuclei on Catalytic Processes towards Sustainable Chemistry (CSC)

Palabras clave: Ácido levulínico, hidrodesoxigenación, tungteno, cobre

INTRODUCCIÓN

El Ácido Levulinico (ÁL) es considerado una molécula plataforma para la formación de diversos productos de mayor valor agregado, con aplicaciones tales como: disolvente, agente aromatizante de alimentos, compuestos industriales y farmacéuticos[1]. Catalizadores basados en Cu han demostrado una mejor actividad hacia la ruptura de enlaces de C-O sobre enlaces C-C[2], lo cual podría favorecer la obtención de productos como γ-valerolactona (GVL) y 2-metiltetrahidrofurano (MTHF). Por otro lado, especies de WO_x favorecen la formación de compuestos hidrogenados por ruptura de enlaces C-O en estructuras lineales y aromáticas[3,4]. Por lo tanto, el objetivo de trabajo es estudiar la selectividad y actividad catalítica de catalizadores de Cu/Al_2O_3 modificado por WO_x en la HDO de ÁL.

METODOLOGÍA: Los catalizadores de $Cu(5\%)/WO_3(x)-Al_2O_3$ fueron preparados por el método de impregnación sucesiva. En primer lugar, el soporte $\gamma-Al_2O_3$ fue modificado con $(NH_4)_6H_2W_{12}O_{40}$ (2, 4, 6, 8 y 10 %m/m WO_3) en un rotavapor durante 5 horas a 25 °C, las muestras fueron secadas a 120 °C por 8 h y calcinadas a 380 °C por 2.5 h. Luego, los cinco soportes $WO_3(x)-Al_2O_3$ fueron impregnados con $Cu(NO_3)_2*H_2O$ (5 % m/m Cu), secados por 12 h a 110 °C, y calcinados a 500 °C por 3 h, para obtener los cinco catalizadores oxidados de $Cu(5\%)/WO_3(x)-Al_2O_3$. Las reacciones de HDO fueron realizadas en un reactor autoclave Parr modelo 4848 a 250 ºC y 50 bar de H_2 por 6 h, con 250 mg de catalizador oxidado, 0.478 mol/L de ÁL, 80 mL de solvente y 700 uL hexadecano (standard interno). Las muestras fueron analizadas por cromatografía gaseosa, y los catalizadores serán caracterizados por RTP-H_2, DRX, DTP-NH_3, XPS, DRS-UV, Raman, acidez total potenciométrica, isoterma de N_2 a 77 K.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN: En la tabla 1, se muestran los resultados de la acidez y actividad catalítica de los catalizadores $Cu(5\%)/WO_3(x)-Al_2O_3$. La velocidad inicial (Figura 1) aumentó hasta alcanzar un máximo de 4.137 x 10^{-3} (mol ÁL.$g_{cat}^{-1}s^{-1}$) sobre $Cu(5\%)/WO_3(6\%)-Al_2O_3$ y disminuyó a mayores contenidos de WO_3. Estos resultados pueden ser atribuidos a la distribución uniforme de las especies de WO_3 sobre la superficie del soporte durante el proceso de modificación, hasta alcanzar la formación de la monocapa con el contenido de un 6 % m/m de WO_3 en el catalizador de $Cu(5\%)/WO_3(x)-Al_2O_3$[5]. Esto coincide con el maximo valor de acidez total superficial, atribuida posiblemente a los sitios ácidos de Bronsted característicos de especies de óxido de tungteno. A mayores contenidos de WO_3, la disminución de la acidez total puede ser atribuida a la formación de multicapas de WO_3, en la forma de politungtatos que disminuyen la disponibilidad de sitios

ácidos de Bronsted. Se realizarán medidas de punto isoeléctrico (PIE), DTP-NH_3y FT-IR de piridina para soportar estos resultados.

Tabla 1: Acidez total y actividad catalítica de catalizadores Cu(5%)/WO_3(x)-Al_2O_3

Catalizador	V_0* 10^3 (mol.gcat^{-1}.s^{-1})	Selectividad (%)				E_0 (mV)
		GVL	Angelicalactona	MTHF	Otros Productos	
Cu(5%)/WO_3(2%)-Al_2O_3	3.24	95.1	0.37	0.24	4.33	-15
Cu(5%)/WO_3(4%)-Al_2O_3	2.34	93.8	0.22	0.35	5.64	63.8
Cu(5%)/WO_3(6%)-Al_2O_3	4.14	67.2	3.06	2.84	26.9	101
Cu(5%)/WO_3(8%)-Al_2O_3	3.79	90.	4.59	0.31	5.10	59
Cu(5%)/WO_3(10%)-Al_2O_3	2.20	74.1	3.78	0.7	21.4	25.8

Por otro lado, en la figura 2 se observa una disminución en la selectividad de GVL hasta el 6 % de WO_3, y aumento en la selectividad hacia otros productos, posiblemente compuestos hidrogenados a partir de GVL (medidas de GC-MS están siendo realizados para identificar los compuestos). Este resultado sugiere que cambios en el tipo de sitios ácidos promueve la formación de otros compuestos de interés industrial, diferentes a la GVL

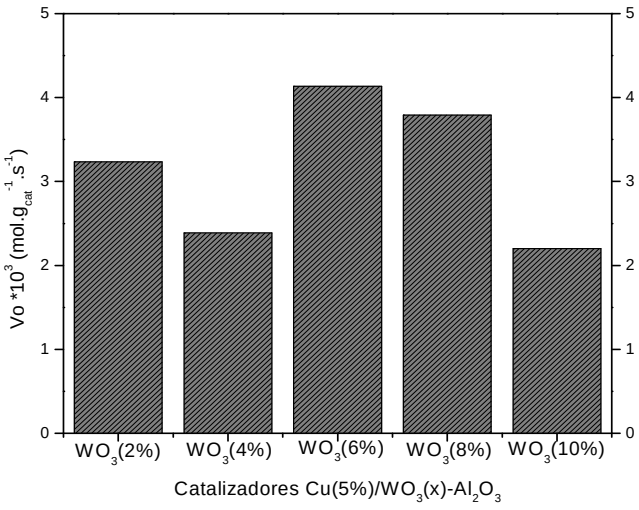


Figura 1. Velocidad inicial de las reacciones de HDO sobre catalizadores Cu(5%)/WO_3(x)-Al_2O_3

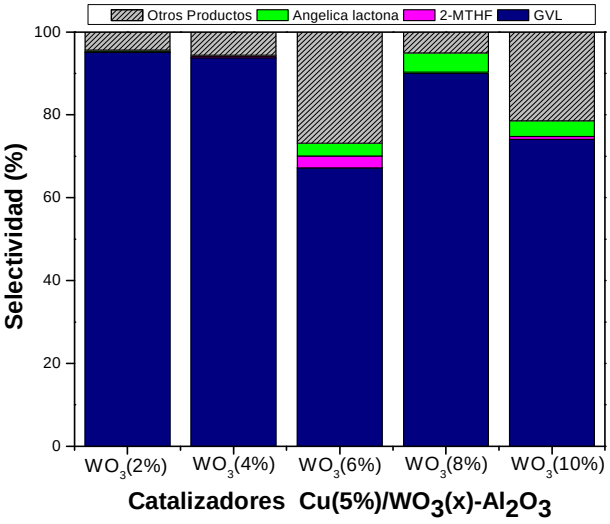


Figura 2. Selectividad de los catalizadores Cu(5%)/WO_3(x)-Al_2O_3

CONCLUSIONES: La modificación de los catalizadores de Cu/Al_2O_3 con WO_3 modifica la acidez superficial de Cu(5%)/WO_3(x)-Al_2O_3, promueve la actividad catalítica y favorece la formación de otros compuestos a partir de la HDO de ÁL.

AGRADECIMIENTOS: Beca Nelson Mandela-AGCID, Proyecto Núcleo Milenio en Procesos Catalíticos hacia la Química Sustentable, (CSC), VRID-Enlace 218.022.029-1.0

REFERENCIAS:

[1] A. Corma Canos, S. Iborra, and A. Velty, " *Chem. Rev.*, vol. 107, no. 6, pp. 2411–2502, 2007. **[2]** S. Zhu, X. Gao, Y. Zhu, Y. Zhu, H. Zheng, and Y. Li, *J. Catal.*, vol. 303, pp. 70–79, 2013. **[3]** S. Zhu, X. Gao, Y. Zhu, and Y. Li,*J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 398, pp. 391–398, 2015. **[4]** W. Luo, U. Deka, A. M. Beale, E. R. H. Van Eck, P. C. A. Bruijnincx, and B. M. Weckhuysen, *J. Catal.*, vol. 301, pp. 175–186, 2013. **[5]** Z. Ma, D. Weng, X. Wu, and Z. Si, *J. Environ. Sci. China)*, vol. 24, no. 7, pp. 1305–1316, 2012.

CATALIZADORES DE COBRE EN LA DESHIDRATACION DEL GLICEROL: EFECTO DE LA DISPERSION Y CANTIDAD TOTAL DE SITIOS ACIDOS

C. Torres[1], R. García[1], D. Ruiz[1], P. Hirunsit[2], R. J. Chimentão[1*]
[1]*Universidad de Concepción, Facultad de Ciencias Químicas, Edmundo Larenas 129, Casilla 160C, Chile*
[2]*National Nanotechnology Center (NANOTEC), Thailand*
** rchimenton@udec.cl*

INTRODUCCIÓN

El glicerol se produce en grandes cantidades como subproducto de la saponificación de triglicéridos en la producción de detergentes y ésteres para biodiesel. Han sido propuestos una serie de nuevos procesos catalíticos para la transformación del glicerol en sustancias químicas útiles y un importante intermedio que se obtiene es el acetol [1]. El cobre se reconoce por su capacidad de preservar el enlace de C-C de los alcoholes y la de romper el enlace O-H primario. Los sitios ácidos y los sitios metálicos son determinantes para la formación de acetol [2]. Se investigará el comportamiento catalítico de especies de cobre soportados en γ-Al_2O_3, ZrO_2 y SiO_2, para así acceder al efecto de los sitios ácidos y dispersión de cobre en la conversión de glicerol a acetol.

METODOLOGÍA:

Los catalizadores Cu/ZrO_2 y $Cu/\gamma\text{-}Al_2O_3$ fueron preparados por impregnación incipiente desde $Cu(NO_3)_2{\times}3H_2O$ como precursor, conteniendo 5% en masa de cobre referido al soporte. La preparación del material de Cu/SiO_2 se realizó mediante el método de evaporación de amoniaco [2], se agregó amoniaco 25% (Aldrich) en una disolución acuosa de $Cu(NO_3)_2{\times}3H_2O$ bajo agitación hasta pH 12, se calentó a 90°C y se mantuvo hasta alcanzar pH 6-7. El producto final se filtró y lavó. Los materiales fueron secados a 120°C por 24 h, calcinados (4 h, 400 °C) y finalmente reducidos bajo flujo de H_2 por 4 h a 400°C.
La reacción se realizó en un reactor batch (300 mL) conteniendo un volumen de 60 mL de mezcla acuosa de reacción (80% m/m glicerol, presión autógena a 190°C y 500 mg de catalizador). Los productos de reacción fueron analizados mediante CG (detector FID). Los catalizadores fueron caracterizados por fisisorción de N_2, TPR-H_2, DTP-NH_3, quimisorción de N_2O, TEM y XRD. Cálculos de DFT también evaluaran las propiedades catalíticas.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN:

La Tabla 1 presenta el área específica (S_{BET}) de los diferentes soportes y de los respectivos catalizadores de cobre soportado así como los correspondientes volúmenes (V_p) y diámetros de poros (d_p). Los valores de S_{BET} de los soportes, V_p y d_p disminuyen con la introducción de las especies de cobre señalando un parcial bloqueo de la porosidad.

Tabla 1: Propiedades físico-químicas de los catalizadores de cobre

Muestra	S_{BET} ($m^2\ g^{-1}$)	V_P ($cm^3\ g^{-1}$)	d_p (nm)	NH_3 cantidad total (µmol g_{cat}^{-1})	H_2 consumido vía TPR-H_2 (µmol g_{cat}^{-1})	D (%)
ZrO_2	146	0.17	4.29	---	---	---
γ-Al_2O_3	212	0.39	7.36	---	---	---
SiO_2	319	0.85	10.6	---	---	---
5% Cu/ZrO_2	131	0.13	4.01	867	2.0×10^3	38
5% $Cu/\gamma\text{-}Al_2O_3$	181	0.34	7.35	591	1.0×10^3	35
5% Cu/SiO_2	244	0.70	11.59	187	910	26

La cantidad total de sitios ácidos determinada por DTP de NH_3 y la cantidad de cobre expuesto (D(%)) determinada mediante quimisorción de N_2O combinada con TPR-H_2 están indicados en la Tabla 1. DTP de NH_3 indica claramente que ZrO_2 tiene un carácter altamente ácido (867µmol g_{cat}^{-1}) y en contraste Cu/SiO_2 ha presentado la menor cantidad total de sitios ácidos (187 µmol g_{cat}^{-1}).

Se consideraron los perfiles de conversión del glicerol en los primeros 120 minutos para determinar los parámetros cinéticos tales como el orden de reacción (n = 1) y los valores de la constante cinética aparente (*k*) expresada en min^{-1} m_{cat}^{-2}. Los primeros 120 minutos fueron escogidos a fin de poder evaluar la performance catalítica en condiciones con una influencia mínima de posibles interacciones producto-catalizador. Además, para la determinación de las constantes se ha considerado un proceso isotérmico, volumen constante del medio de reacción y ausencia de efectos de transferencia de masa. La Figura 1a presenta la relación de las contantes cinéticas con la cantidad de cobre expuesto expresado en µmol m_{cat}^{-2}. La Figura 1b presenta la relación de las correspondientes constantes cinéticas con la cantidad total de sitios ácidos expresada en µmol m_{cat}^{-2}.

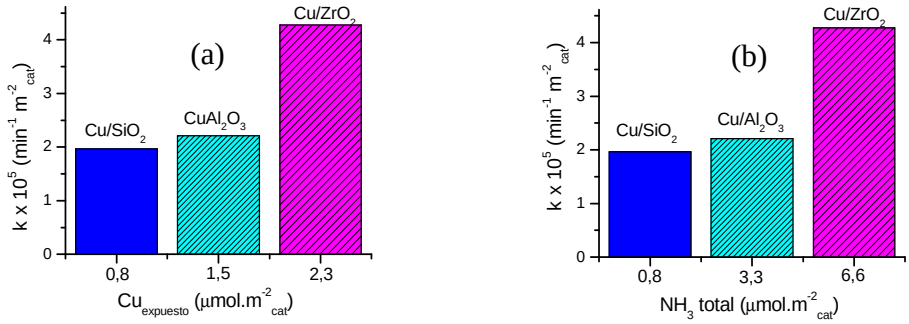


Figura 1. Efecto de la dispersión del cobre metálico (a); y cantidad total de sitios ácidos (b) en la constante cinética (*k*).

La Figura 1a muestra una tendencia de aumento de la constante cinética con el grado de dispersión (D(%)) de las especies de cobre. Igualmente, en la Figura 1b, se observa un aumento de la constante cinética con la cantidad total de los sitios ácidos. Eso bien explica la menor constante de velocidad observada para el catalizador Cu/SiO_2 el cual contiene menor cantidad total de sitios ácidos y dispersión de especies de cobre. Acetol ha sido el producto principal observado en la primera hora de reacción. Al cabo de 120 minutos de reacción ha sido observada la formación de productos de degradación del acetol tal como acetona.

CONCLUSIONES:

Estos resultados preliminares, indican que la deshidratación de glicerol a acetol fue catalizada no solo por la cantidad total de sitios ácidos sino también por la dispersión de las especies metálicas de cobre.

AGRADECIMIENTOS: Proyecto FONDECYT 1180243.

REFERENCIAS:

1- A. Corma, G. W. Huber, L. Sauvanaud, P. O'Connor. *J. Catal. 257 (1)*, (2008) 163-171.
2- S. Zhu, X. Gao, Y. Zhu, W. Fan, J. Wang, Y. Li. *Catal. Sci. Technol. 5 (2)*, (2005) 1169-1180.

EFECTO DEL TAMAÑO DE PARTÍCULA EN LA ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA DE ARENA DE RUTILO EN LA DECOLORACIÓN DE AZUL DE METILENO

C. Retamoso[a,b], N. Escalona[c,d,e], M. González[a,e], L. Barrientos[c,e], P. Allende-González[c], S. Stancovich[c], R. Serpell[a], J. L. G. Fierro[f], and M. Lopez[a,g]

[a] Departamento de Ingeniería y Gestión de la Construcción, Esc. de Ingeniería, Pontificia Universidad Católica de Chile
[b] Facultad de Ingeniería Civil, Escuela de Ingeniería, Universidad Pontificia Bolivariana Bucaramanga, Colombia
[c] Facultad de Química, Pontificia Universidad Católica de Chile, Vicuña Mackenna 4860, Macul, Santiago de Chile, Chile
[d] Departamento de Ingeniería Química y Bioprocesos, Esc. de Ingeniería, Pontificia Universidad Católica de Chile
[e] Centro de Investigación en Nanotecnología y Materiales Avanzados CIEN-UC, Pontificia Universidad Católica de Chile
[f] Instituto de Catálisis y Petroleoquímica CSIC, Grupo de Energía y Química Sostenible, C/Marie Curie 2, Madrid, España
[g] Centro de Desarrollo Urbano Sustentable (CEDEUS), Pontificia Universidad Católica de Chile

INTRODUCCIÓN

El azul de metileno (AM) es un contaminante usado para modelar la actividad fotocatalítica de los materiales semiconductores en laboratorio. La fotocatálisis es un proceso avanzado de oxidación (AOP sigla en inglés) muy eficiente que permite degradar con la luz solar el AM. Los materiales fotocatalíticos han mostrado una alta eficiencia en la remoción de contaminantes orgánicos. Entre otros materiales fotocatalíticos se encuentra el dióxido de titanio (TiO_2). El TiO_2 en sus tres fases cristalinas (anatasa, rutilo y brookita), tiene propiedades químicas y físicas que permiten, en cada uno, una respuesta diferente[1]. En ese sentido, la anatasa muestra una mayor actividad fotocatalítica comparada con el rutilo y la brookita[2]. Sin embargo, en las investigaciones de Jia *et al.*[2] y Kalimuthu *et al.*[3] recientemente se reportó que en algunas aplicaciones el rutilo tiene un mejor comportamiento que la anatasa. En esta investigación, se modificaron las propiedades físicas y químicas de la arena de rutilo-hematita producida en Chile a través de un proceso de alta energía de molienda. Con el uso de técnicas avanzadas de caracterización se correlacionaron las propiedades de la superficie, tamaño de partícula y absorción en el espectro UV-visible con la respuesta en la actividad fotocatalítica.

METODOLOGÍA:

Se utilizaron tres muestras de arena de rutilo-hematita chilena. La muestra original RC00, la RC01 y RC02 que fueron molidas a tamaño micro y nanométrico a partir de RC00, respectivamente. A estas tres muestras se le realizaron ensayos de difracción de rayos X (DRX), distribución de tamaño de partícula (PSD inglés), espectroscopia de reflectancia difusa (DRS inglés), microscopia electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM inglés), espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS inglés) y superficie específica (S_{BET}). Las medidas fotocatalíticas se realizaron en un reactor de cuarzo irradiado con luz UV-Visible y con filtro de Cu, que trabaja en el rango de 330 a 700 nm con agua contaminada con AM en una concentración de $1.56x10^{-5}$ mol L^{-1}. La fotodecoloración se controló midiendo la absorbancia de la solución a 655 nm cada hora hasta los 540 minutos.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN:

En el análisis DRX se observó que las muestras de RC01 y RC02 mantienen su estructura cristalina base de rutilo (RC00). El tamaño de cristal obtenido a partir del DRX es mostrado en la Tabla 1, los cuales disminuyen a medida que se aumentaba la energía de molienda del material. En el PSD se obtuvo el tamaño del 50% de las partículas como se observa en la Tabla 1 (D_{50}), cuyo valor disminuye con la misma tendencia que el DRX. En la Tabla 1 también se observan los valores de band gap obtenidos a partir de los resultados de DRS. En ellos se observa en las muestras RC01 y RC02 un desplazamiento al azul del borde de

absorción del TiO_2, que puede atribuirse a la transición electrónica asociada con la brecha energética de una heterounión menor entre la titania y hematita, lograda mediante el proceso de molienda. La S_{BET} de cada una de las muestras se observa en la Tabla 1, el resultado obtenido sugiere que la molienda aumentó la superficie externa del material. A partir de los resultados de XPS se obtuvieron las razones atómicas O/Ti y Fe/Ti, lo cual se muestran en la Tabla 1. Estos resultados insinúan que el proceso de molienda deja más titania expuesta en la superficie que los átomos de oxígeno (hierro), lo que conduce a menores proporciones atómicas. La disminución de las relaciones atómicas Fe/Ti está de acuerdo con los resultados obtenidos por DRS. En la Figura 1, se observan los resultados de la tasa de decoloración del AM con respecto al tiempo de irradiación. Los valores de las velocidades iniciales de decoloración (VID), las cuales son mostradas en la Tabla 1. La mayor velocidad inicial obtenida por RC02 fue correlacionada con el aumento en el número de sitios activos, pero con una actividad fotocatalítica menor, debido a que estos tenían un band gap menos favorable. Este resultado se puede atribuir a que la hematita en el RC02 está menos expuesta en la superficie a través de la molienda de alta energía, como fue sugerido por el DRS y XPS. Mientras que, la menor VID de RC00 se atribuyó a la baja S_{BET} a pesar de que el band gap fue favorable.

Tabla 1: Resultados Caracterización muestras de rutilo TiO_2.

Catalizador	Tamaño cristal (nm)	D_{50} (µm)	Band Gap (eV)	S_{BET} ($m^2\ g^{-1}$)	O/Ti	Fe/Ti	VID ($x10^{-9} molg^{-1}s^{-1}$)
RC00	642	144,80	1,73	1	5,886	0,269	2,93
RC01	204	9,70	2,62	3	4,142	0,025	6,84
RC02	19	0.45	2,81	60	3,481	0,000	27,37

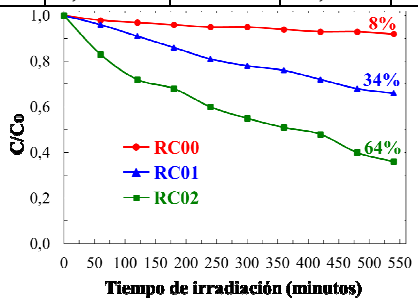


Figura 1. Decoloración AM muestras de rutilo.

CONCLUSIONES:

Se logró la mayor actividad fotocatalítica en el material RC02, la cual fue atribuida a un mayor número de sitios activos debido a un aumento de S_{BET}, por la menor exposición de la hematita en la superficie del rutilo y en consecuencia un band gap menos favorable.

AGRADECIMIENTOS: Proyecto VRI No II160028, beca de doctorado Conicyt PFCHA /Doctorado Nacional/2016-21160598. FESEM en CIEN-UC Fondequip EQM150101, S_{BET} Fondequip EQM160070 y PSD en Fondap 15110020.

REFERENCIAS:

1- L. Barrientos, P. Allende, M.A. Laguna-Bercero, J. Pastrián, J. Rodriguez-Becerra,L. Cáceres-Jensen. J Phys Chem Solids. 2018;119:147-156.
2- J. Jia, L. Mu, Y. Lin, X. Zhou. Electrochim Acta. 2018;266:103-109.
3- V. Kalimuthu, J. Youn, C. Park, K. Jeon. Catal Today. 2018.

Estudios sobre la conversión de ácido levulínico utilizando catalizadores de óxido de renio

Romina Bassi[a], Ursula Bentrup[b], Néstor Escalona[c], Patricio Baeza[a]
[a] Pontificia Universidad Católica de Valparaíso, Av. Universidad 133,Valparaíso, Chile,
[b]Leibniz Institute for Catalysis e.V. (LIKAT), Albert-Einstein-Str. 29a, 18059 Rostock, Alemania
[c] Departamento de Ingeniería Química y Bioprocesos, Escuela de Ingeniería, Pontificia Universidad Católica de Chile, Avenida Vicuña Mackenna 4860, Santiago, Chile

INTRODUCCIÓN

Hoy en día la biomasa es considerada una alternativa ideal a los recursos fósiles para la producción de combustibles y productos químicos de alto valor agregado. En este sentido, el ácido levulínico (LA) es reconocido como una de las plataformas más prometedoras para producir biocombustible, ya que puede ser fácilmente generado a partir de materias primas lignocelulósicas, mediante transformaciones químicas selectivas. Para poder llevar a cabo la transformación de LA es necesario la utilización de un catalizador que posea una variedad de funciones catalíticas, incluyendo sitios ácidos y sitios de hidrogenación [1]. En este contexto, el renio, ha presentado una alta actividad en la conversión de los derivados de la biomasa en productos químicos de alto valor agregado [2]. Es por ello, que en el presente trabajo se estudió la actividad catalítica y selectividad de catalizadores de óxido de renio soportados en SiO_2 y ZrO_2 en la conversión de LA.

METODOLOGÍA:

Los catalizadores fueron preparados por el método de impregnación húmeda incipiente, en el cual una solución acuosa de NH_4ReO_4 fue adicionada homogéneamente sobre los soportes (SiO_2 o ZrO_2) para obtener un contenido nominal de renio entre un 5-18% en peso. Después de la impregnación, las muestras se mantuvieron a temperatura ambiente por 6 h, para luego ser secadas a 110°C por 12 h y calcinadas a 300°C por 0,5 h. La conversión de LA fue llevada a cabo en un reactor batch (Parr Modelo 4848) a 200 °C y 5 MPa de presión de H_2 por 4 h. El análisis de los productos fue realizado en una cromatógrafo gaseoso (GC-2010, Shimadzu). Los catalizadores fueron caracterizados mediante fisisorción de nitrógeno a 77k, espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) y adsorción de piridina FT-IR.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN:

Resultados de la conversión de LA y rendimiento de productos en función del tiempo utilizando $ReOx(15\%)/SiO_2$ se muestran en la Figura 1. En esta se puede observar que se logra casi un 100 % de conversión de LA a las 4 h de reacción. Por otro lado, se aprecia que el producto principal formado es γ-valerolactona (GVL). Resultados similares fueron observados para otros contendidos metálicos de renio en ambos soportes, dando cuenta que estos catalizadores presentan una alta selectividad hacía la formación de GVL. En la Figura 2 se muestra la actividad catalítica de los catalizadores de $ReOx/SiO_2$ expresada como velocidad incial (r_s). En esta figura se observa que la actividad catalítica incrementa hasta un 10% de renio.

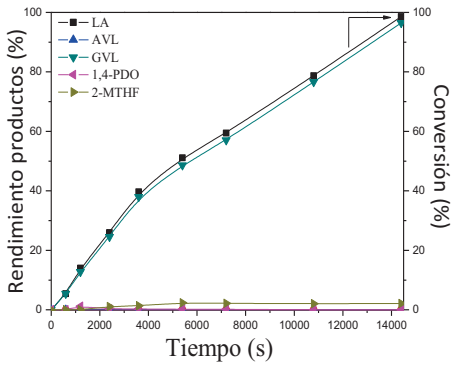


Figura 1. Conversión y rendimiento de producto en función del tiempo durante la conversión de LA sobre $ReOx(15\%)/SiO_2$.

Este comportamiento podría ser explicado mediante la acidez que presentan estos catalizadores. Para ello, en el inset de la Figura 2 se muestra la integración de las bandas 1445 cm^{-1}, asignada a los sitios ácidos de Lewis, y 1538cm^{-1}, atribuida a los sitios ácidos de Brönsted, en función del contenido de renio en la SiO_2, obtenidas de los espectros FT-IR de la adsorción de piridina. En esta es posible observar que la incorporación de renio en la SiO_2 genera un incremento en la disponibilidad de sitios ácidos de tipo Lewis hasta un 10% de renio. A contenidos superiores del 10%, existe una disminución de los sitios ácidos de Lewis, debido a que a mayores contenidos de renio se ve favorida la formación de sitios ácidos de Brönsted. Estos resultados explicarían los cambios en la actividad catalítica observada para $ReOx/SiO_2$, en donde la presencia de sitios ácidos de Lewis, favorecerían la conversión de LA, tal cual fue reportado por Kumar y col.[3], en donde señalan la importancia de los sitios ácidos de Lewis en la conversión de LA. Finalmente la Figura 3 muestra los resultados de actividad catalítica observados para $ReOx/ZrO_2$ en función del contenido metálico. En esta figura se observa que existe un leve aumento de la actividad catalítica hasta un 10% de Re, que podría ser explicado mediante la dispersión de renio en la ZrO_2. En el inset de la Figura 3 se muestran los valores de relación atómica Re/Zr obtenidos por XPS, en donde es posible observar que la relación atómica Re/Zr aumenta gradualmente con el contenido de renio. Esta tendencia sugiere que el renio se está depositando homogéneamente en la zirconia. Sobre un 10 % de renio existe una disminución de la actividad, que no es posible explicar con los resultados de XPS y tampoco existe una correlación con los resultados de acidez. Otras técnicas de caracterización están en desarrollo para explicar este comportamiento.

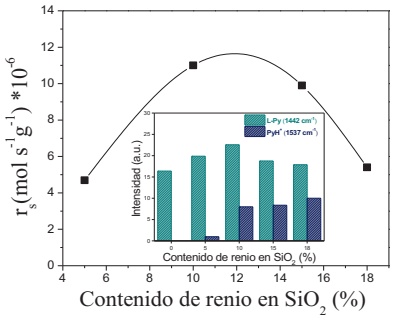


Figura 2. Velocidades iniciales de la conversión de LA respecto al contenido metálico de Re en la SiO_2. **Inset.** Intensidad de las bandas 1442 y 1537 cm^{-1} en función del contenido de renio en la SiO_2.

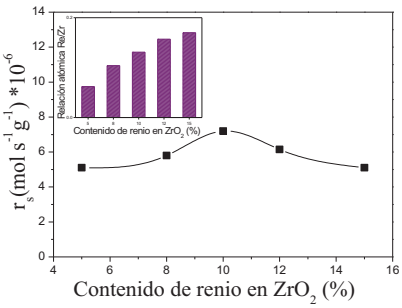


Figura 3. Velocidades iniciales de la conversión de LA respecto al contenido metálico de Re en la ZrO_2. **Inset.** Relación atómica Re/Zr para $ReOx/ZrO_2$ obtenidas por XPS.

CONCLUSIONES:

Los resultados muestran que los catalizadores ReOx/soportes muestra un alto rendimiento hacia la formación de GVL y que los cambios en la actividad catalítica son atribuidos a un efecto de la acidez en los catalizadores de renio soportados en SiO_2 y a un efecto en la dispersión de renio en los catalizadores de renio soportados de ZrO_2.

AGRADECIMIENTOS: Proyecto FONDECYT y Beca Conicyt 21151074.

REFERENCIAS:

[1] J. Han, S.M. Sen, D.M. Alonso, J.A. Dumesic, C.T. Maravelias, Green Chem. 16 (2014) 653–661.
[2] I.T. Ghampson, G. Pecchi, J.L.G. Fierro, A. Videla, N. Escalona, Appl. Catal. B 208 (2017) 60–74.
[3] V. Kumar, G. Naresh, M. Sudhakar, C. Anjaneyulu, S. Bhargava, J. Tardio, V. Reddy, A. Padmasric, A. Venugopal, RSC Adv. 6 (2016), 9872–9879.

REMOCION DE CONTAMINANTES MEDIANTE FOTOCATALISIS HETEROGENEA

Héctor D. Mansilla
Facultad de Ciencias Químicas
Universidad de Concepción

La generación de radicales libres mediante fotocatálisis homogénea y heterogénea se ha convertido en una herramienta eficaz para oxidar, en cortos períodos de tiempo, contaminantes emergentes disueltos en aguas o en aire. La fotocatálisis heterogénea, que forma parte de los Procesos Avanzados de Oxidación (AOPs), consiste en la activación de un semiconductor mediante la irradiación con la longitud de onda adecuada, con el propósito de generar especies reactivas de oxígeno (ROS) con alto poder oxidante. El impacto de los fotones en la superficie del catalizador genera la separación de cargas (electrones de la banda de conducción y vacancias de la banda de valencia) que migran a la superficie iniciando la producción de radicales libres. Estos radicales libres, a su vez, reaccionan rápidamente con la materia orgánica disuelta. En paralelo, los electrones foto-generados en la banda de conducción pueden promover reacciones de reducción de iones en solución.

La revisión de la literatura centrada en Procesos Avanzados de Oxidación permite observar una gran diversidad de publicaciones orientadas a la oxidación de sustratos de variadas estructuras, sin embargo, las aplicaciones a sistemas reales son escasas. Entre las aplicaciones comerciales desarrolladas recientemente se pueden mencionar los vidrios auto-limpiantes, cementos foto-activos o cerámicas y artefactos desinfectantes para aplicaciones hospitalarias, entre otras. Algunas barreras para la aplicación masiva de fotocatálisis en temas medioambientales se deben a los grandes volúmenes de aguas contaminadas que deben ser tratados, la dependencia de fuentes de irradiación artificial o el diseño de reactores para grandes volúmenes a tratar.

Un aspecto que ha alcanzado relevancia en la literatura reciente es la búsqueda de nuevos materiales activos en el rango solar con el propósito de eliminar contaminantes específicos como fármacos, disruptores endocrinos y otros contaminantes emergentes que se encuentran confinados en menores volúmenes y pueden ser oxidados en reactores simples y cortos tiempos de reacción. Esta aproximación ha tenido un

desarrollo importante en los últimos años y se ve reflejado en un aumento significativo de las publicaciones que emplean luz solar (Figura 1).

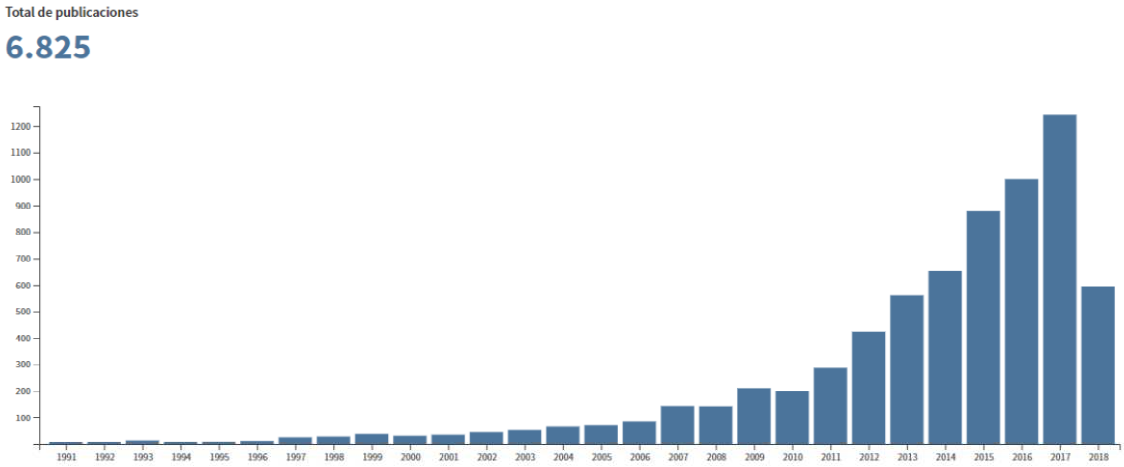


Figura 1. Publicaciones sobre “Fotocatálisis Solar” en el período (1988-2918)

El uso AOPs no se limita a los compuestos orgánicos, sino que también puede ser aplicado a compuestos inorgánicos, organometálicos y iones metálicos Actualmente, la tendencia de empleo se enfoca en el uso de luz solar en la obtención de hidrógeno, producción de combustibles desde CO y CO_2 o para lograr la oxidación moderada de compuestos orgánicos con el propósito de obtener productos de mayor valor en un proceso de “síntesis verde”.

En esta presentación se pondrá énfasis en la eliminación de compuestos orgánicos, inorgánicos y organometálicos, proyectando la potencialidad de emplear la fotocatálisis heterogénea en sistemas reales.

Referencias

M.R. Hoffman, S.T. Martin, W.Y. Chio, D.W. Bahnemann. Environmental application of semiconductor photocatalysis. Chem. Rev., 95 (1995), pp. 69-96

M.N. Chong, B. Jin, CWK Chow, C. Saint. Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review. Wat Res. 44 (2010) 2997-3027.

Song Bai, Ning Zhang, Chao Gao, Yujie Xiong. Defect engineering in photocatalytic materials. Nano Energy (2018) 296-336.

RESUMEN DE ANTECEDENTES CURRICULARES DR. HÉCTOR D. MANSILLA

Héctor D. Mansilla González es Licenciado en Química, egresado de la Universidad de Concepción (1981) y Doctor en Ciencias m/Química de la Universidad Estatal de Campinas (Brasil, 1986). En el año 1987 realizó un Posdoctorado en la Universidad Federal de Santa Catarina (Florianópolis, Brasil).

Entre 1988 y 1994 fue profesor Asociado del Departamento de Biología y Química de la Universidad de Talca realizando actividades de investigación y docencia en química orgánica. En agosto de 1994 ingresó como profesor asistente a la Universidad de Concepción. Entre 2002 y 2005, fue vicedecano de la Facultad de Ciencias Químicas y actualmente es Profesor Titular y director del Departamento de Química Orgánica de la Facultad.

En la Universidad de Concepción ha realizado docencia de Química General, Química Orgánica, Química Ambiental, Química de la Madera y Espectroscopia. Ha dirigido y codirigido alrededor de 30 tesis de pregrado y 12 tesis de postgrado de diferentes carreras y programas.

En investigación, inició su trabajo centrado en Química de la Madera y, posteriormente, en la eliminación de contaminantes mediante Procesos Avanzados de Oxidación (PAOs) empleando luz solar. Dirige el Laboratorio de Química Orgánica Ambiental y, a la fecha, ha publicado más de 120 artículos ISI, 6 capítulos de libro y monografías, 5 artículos de divulgación y más de 200 presentaciones a congresos nacionales e internacionales. Sus publicaciones tienen alrededor de 3000 citas y un índice-h 31.

Ha participado como responsable de 7 proyectos Fondecyt, coinvestigador en otros 10, y ha colaborado en proyectos Fondef, Fontec, Anillos y Fondap de Conicyt. Ha sido responsable de Proyectos internacionales como IFS (Suecia), Cyted (España), CIAM/Conicyt (México), OEA (Latinoamérica), Antorchas (Argentina), Vitae (Brasil).

Ha participado, en dos períodos, como miembro titular del grupo de Química de FONDECYT, en el Comité de Becas de CONCYT y en la Comisión Nacional de Acreditación del Postgrado (CNA), desde 2005.

Recibió el premio Municipal de Ciencias (I.M. de Concepción) en 2017

CHARACTERIZATION OF THE ELECTRONIC ACTIVITY OF ACTIVATIONS PROCESSES IN CATALYTIC REACTIONS

Alejandro Toro-Labbé

Laboratorio de Química Teórica Computacional (QTC), Facultad de Química, Pontificia Universidad Católica de Chile. Santiago, Chile.
e-mail: atola@puc.cl

Abstract

In this conference the reaction force and reaction electronic flux concepts are introduced and then used to characterize the mechanism of activation processes in chemical reactions and in carbon nanostructures and surfaces. It is shown that Density Functional Theory based reactivity descriptors can be used with success to describe the response of the electronic structure during activation processes. The reaction force analysis defines reaction regions where different reaction mechanisms might be operating, at the same time a natural partition of the activation energy emerges with the definition of the reaction regions, this provides a non-arbitrary physical interpretation of the nature of activation energies. On the other hand, the reaction electronic flux allows a complete and detailed description of the electronic activity taking place during the activation processes in terms of bond forming/breaking processes. These concepts will be illustrated with the characterization of different types of chemical and physical processes.

References

1. S. Giri, E. Echegaray, P.W. Ayers, A.S. Núñez, F. Lund, A. Toro-Labbé, J. Phys. Chem. A., **116** (2012) 10015.
2. M.L. Cerón, E. Echegaray, S. Gutiérrez-Oliva, B. Herrera, A. Toro-Labbé, Sci. China Chem., **54** (2011) 1982.
3. D. Cortés-Arriagada, S. Gutiérrez-Oliva, B. Herrera, K. Soto, A. Toro-Labbé, J. Chem. Phys., **141** (2014) 134701.

CV Resumido de Alejandro Toro-Labbé

Estudios Universitarios: Licenciado en Química de la Universidad de Chile. Docteur d'Etat es Sciences Physiques de la Universidad Pierre et Marie Curie, París, Francia.

Cargos Académicos. Profesor de la Universidad de Chile entre 1977 y 1997. Profesor Titular de la Universidad de Chile desde 1997. Profesor de la Pontificia Universidad Católica de Chile desde 1998. Profesor Titular de la Pontificia Universidad Católica de Chile. Director del Laboratorio de Química Teórica Computacional (QTC).

Profesor Visitante en: Université Pierre et Marie Curie (Francia), Université Joseph Fourier (Francia) Université Claude Bernard (Francia), University of Georgia (USA), Universidad Autónoma Metropolitana (México), Universidad de Girona (España), Universidad Autónoma de Madrid (España), Universidad Libre de Bruselas (Bélgica), FRIAS-Freiburg Institute for Advanced Studies (Alemania), etc.

Formación. Director de 10 Tesis de Licenciatura en Química. Director de 2 Tesis de Magister en Química. Director de 17 Tesis de Doctorado en Química.

Comisiones y Administración. Miembro de variadas comisiones universitarias y de carácter nacional en CONICYT y FONDECYT y la Academia Chilena de Ciencias. Presidente del Consejo Superior de Ciencia de FONDECYT. Director de Investigación y Postgrado, Facultad de Química, Pontificia Universidad Católica de Chile.

Premios y Reconocimientos. Beca Marie Curie de la Unión Europea 1991 y 2017. Cátedra Presidencial en Ciencias 1998. Miembro Correspondiente de la Academia Chilena de Ciencias. Beca John Simon Guggenheim 2006. Medalla de Honor de la Pontificia Universidad Católica de Chile.

Comités Editoriales. Editor Asociado de Journal of Molecular Modeling (Springer). Miembro de Comité Editorial de Journal of Mathematical Chemistry (Springer). Miembro del Comité Editorial de Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science (Wiley). Miembro del Comité Editorial de Journal of the Chilean Chemical Society.

Proyectos de Investigación. Investigador Principal y Coinvestigador en más de 30 Proyectos de Investigación en FONDECYT, Cooperación Internacional, Programa PIA, FONDAP, Iniciativa Científica Milenio, etc.

Productividad Científica. Autor y Coautor de 230 artículos científicos. Más de \textbf 6000 citas} en 3000 artículos científicos; índice \textbf{h = 41} . Coautor de dos Libros de Química para la Enseñanza Media (Zig-Zag 2001, 2002, 2003). Editor de Theoretical Aspects of Chemical Reactivity (Elsevier 2006).

CATÁLISIS COMPUTACIONAL: UNA MIRADA TEÓRICA A PROCESOS DE METÁTESIS DE OLEFINAS Y CELDAS SOLARES.

Katherine Paredes-Gil, [a] Xavier Solans-Monfort,[b] Fernando Mendizábal.[a]

[a] *Facultad de Ciencias, Departamento de Química, Universidad de Chile, Santiago, Chile*
[b] *Departament de Química, Universitat Autònoma de Barcelona, 08193 Bellaterra, Spain*
E-mails: ***katepagi@gmail.com***

INTRODUCCIÓN

En la última decada la catálisis computacional ha sido una herramienta poderosa dentro de la química para predecir y entender las caracteristicas, estructurales, termodinámicas y cinéticas de procesos que impliquen un catalizador en fase homogénea o hetereogénea. En este contexto, la Metátesis de Olefinas, (Premio Nobel de Química 2005) es una de las reacciones más relevantes en síntesis orgánica, ya que permite la transformación de olefinas mediante un complejo tipo carbeno basado en Molibdeno o Rutenio, conocido generalmente como catalizador de Schrock o Grubbs, respectivamente. Dentro de ésta área es importante resaltar que estudios experimentales y computacionales se concentran en el desarrollo de catalizadores con selectividad hacia *cis*-olefinas.[1] Adicionalmente, otro item de interés, es la Metátesis de Polimerización con apertura de Anillo (**ROMP**, por sus siglas en ingles: Ring Opening Metathesis Polymerization), la cual recientemente ha empleado catalizadores *Z*-selectivos para la generación de polimeros altamente estereoregulares. Por lo tanto, en este trabajo, nosotros analizaremos el efecto de la naturaleza de los ligandos quelantes y auxilizares en complejos de Rutenio y su relación hacia la *Z*-selectividad. También, estudiaremos el mecanismo vía **ROMP** del catalizador más eficiente encontrado en la etapa anterior, con el objetivo de predecir su eficiencia hacia polímeros *cis*-sindiotácticos. Nuestra meta es conocer, las etapas de iniciación y propagación, y encontrar las etapas determinantes en la formación de este proceso. Por otra parte, las celdas solares basadas en sensibilizadores (**DSSC**, por sus siglas en inglés, Dye Sensitized Solar Cell), son un tópico de gran interés en fotocatálisis, ya que la generación de energía eléctrica mediante fuentes renovables es una prioridad global. Estas celdas solares son basadas en un sensibilizador que atrapa luz solar y genera electrones, una superficie metálica, generalmente TiO_2, que captura el electrón dentro de la banda de conducción, en un proceso conocido como inyección de electrones, y finalmente, una dupla redox, que regenera el sensibilizador. Los sensibilizadores más estudiados corresponden a (i) complejos de Ru(II), (ii) porfirinas basadas en Zn y (iii) moléculas orgánicas. Todos ellos se adsorben al TiO_2 mediante grupos RCOOH o CH_2=C(CN)COOH (**2-CN-AAc**). Basado en lo anterior, nosotros estudiamos los modos de coordinación y naturaleza química de la interacción **2-CN-AAc@TiO_2**.[2] Adicionalmente, estudiamos un set de promisorios sensibilizadores orgánicos tipo **D**-**A**-**π**-**A**, conocidos como **NL1-NL6**, y profundizamos en las características químicas de éstos, tanto en la etapa de fotoexcitación, como en la de inyección de electrones **NL1-NL6@TiO_2** dentro de la celda solar. Es nuestro objetivo general, contribuir desde la modelación en el entendimiento y diseño de celdas solares.

METODOLOGÍA:

Los cálculos relacionados con la catálisis de metátesis de olefinas fueron realizados empleando la Teoría del Funcional de la Densidad (**DFT**) como ha sido implementada en el programa Gaussian 09. Estructuras moleculares fueron optimizadas empleando el funcional

hibrido GGA M06, testeado previamente para este tipo de sistemas. 28 electrones internos del átomo de Ru fueron descritos por el pseudopotencial MWB28, mientras los electrones restantes usan el set de bases (8s7p6d)/[6s5p3d] y una función de polarización tipo *f*. Todos los otros elementos (C,H,O,N,P,Cl) son descritos usando el set de base 6-31+G(d,p). Adicionalmente, análisis vibracionales fueron realizados para verificar la naturaleza de las moléculas como intermediarios o estados de transición en la Superficie de Energía Potencial. Finalmente, efectos de solvente fueron incluidos como corrección energética, a través del modelo de solvatación SMD, usando el mismo set de bases y diclorometano o tetrahidofurano, como solventes, según sea el análisis experimental comparado. Por otra parte, los cálculos relacionados con fotocatálisis fueron realizados usando **DFT** con periodicidad como ha sido implementada en el programa VASP 5.2. El funcional GGA PBE ha sido empleado debido a su mejor relación costo-eficiencia reportada para sistemas extendidos. Los electrones de valencia fueron expandidos en ondas planas usando Γ point (1 1 1) y una energía de corte de 500 eV para la energía cinética, mientras los electrones internos fueron descritos a través del proyector de onda aumentada (PAW) o método de Blöch. Adicionalmente, cuatro modelos de slabs fueron construidos para estudiar la anatasa (101) del TiO_2, **$(TiO_2)_{48}$**, **$(TiO_2)_{72}$** , **$(TiO_2)_{96}$** y **$(TiO_2)_{120}$** quienes forman un **$(TiO_2)_{24*n\text{-}capas}$** con n= **2**, **3**, **4** y **5** capas, respectivamente. Finalmente, cada uno de estos slabs fueron ajustados a una celda con parámetros (A x B x C) de 11.424 x 20.866 x 35.0 Å.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN:

En relación a la Metátesis de olefinas, hemos encontrado que catalizadores de Ru con ligandos auxiliares basados en nitrato, en combinación con ligandos quelates de naturaleza donoro, conducen la reacción por el mecanismo que favorece la formación de *cis*-olefinas, siendo en general la etapa determinante, el intercambio de metalociclobutanos con $\Delta G^{\neq}$ ~13 kcal mol^{-1}. Este tipo de catalizador, puede además favorecer la formación de polímeros *cis* y *trans*- sindiotácticos. Sin embargo, su tacticidad y esteroselectividad, dependen de la rotación del enlace carbeno M=C, entre la etapa de iniciación y propagación. Por otra parte, en relación al estudio en celdas solares, hemos encontrado que el tamaño de slab **$(TiO_2)_{72}$** describe correctamente propiedades estructurales y enegéticas en la etapa de la inyección de electrones.

CONCLUSIONES:

La catálisis computacional ha permitido la profundización de las caracteristicas fisicoquímicas de dos destacados procesos: la metátesis de olefinas y las celdas solares.

AGRADECIMIENTOS: Autores agradecen a los proyectos **FONDECYT** 3170117 y 1180158 por el soporte financiero.

REFERENCIAS:

(1) Paredes-Gil, K.; Solans-Monfort, X.; Rodriguez-Santiago, L.; Sodupe, M.; Jaque, P. *Organometallics* **2014**, *33* (21), 6065–6075.

(2) Paredes-Gil, K.; Mendizabal, F.; Páez-Hernández, D.; Arratia-Pérez, R. *Computational Materials Science* **2017**, *126*, 514–527.

ESTUDIO TEÓRICO DE LA REACCIÓN DE METANACIÓN DE COx SOBRE CATALIZADORES MONO Y BIMETÁLICOS NiCo

Sebastian Godoy, Romel Jiménez, Alejandro Karelovic

Laboratorio de Carbono y Catálisis (CarboCat), Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Concepción, Chile

INTRODUCCIÓN:

Los contextos ambiental e industrial de las últimas décadas han generado gran interés en el tratamiento CO y CO_2 (CO_x) y en la producción de *carriers* energéticos eficientes y limpios. En este contexto la reacción de metanación de CO_x ha concentrado gran atención, recurriéndose a análisis experimentales y simulaciones teóricas para su comprensión a nivel fundamental. La serie periódica de metales de transición muestra tendencias en la actividad catalítica para esta reacción,[1] lo que se ha racionalizado en términos del principio de Sabatier y representado cuantitativamente por relaciones tipo descriptor con propiedades electrónicas de las superficies activas,[2] llevando a la identificación de aleaciones metálicas con mejor desempeño catalítico que los correspondientes catalizadores monometálicos.[3] El bajo costo, alta selectividad hacia metano y amplio uso industrial de catalizadores de níquel, junto a la alta actividad y menor tendencia al envenenamiento de catalizadores de cobalto hacen interesante la exploración de aleaciones Ni-Co. En este trabajo se recurre a la teoría del funcional de densidad (DFT) para abordar el estudio de la reacción de metanación de especies CO_x en superficies de Ni, Co y aleación NiCo. Se simula la adsorción de CO en superficies mono y bimetálicas y su activación (una de las mayores barreras energéticas) es analizada en términos de descriptores de actividad. Se exploran algunos mecanismos de reacción desarrollando una ruta de disociación asistida en superficies [111].

METODOLOGÍA:

Se utilizan cálculos DFT (código VASP, funcional PBE, método PAW) para la simulación electrónica polarizada de modelos sólidos con corrección por dispersión (DFT-D3, Becke-Jonson), superficies Ni, Co y la aleación NiCo. Se estudiaron parámetros de convergencia electrónica, suficiencia de la cantidad de capas y vacío entre placas de los modelos utilizados. Para superficies de distinta coordinación se calculan la energía superficial y densidad de estados, obteniéndose de esta última la energía media de la banda *d* (E_d) a evaluar como posible descriptor de actividad catalítica. Se estudia la adsorción de CO en distintos sitios de estos modelos para un régimen de baja cobertura, considerando preferencia termodinámica, donación de carga electrónica (bader) y elongación del enlace C-O como posibles indicadores de la activación del adsorbato. Se compararon mecanismos de disociación directa de CO* y mediante el intermediario HCO*, explorándose además una ruta reactiva para la metanación. El método NEB fue utilizado en la búsqueda de estados de transición posteriormente re-optimizados.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN:

Se estimaron parámetros de celda y energías superficiales para distintas caras de Ni, Co y aleación NiCo coherentes con resultados publicados y afectados considerablemente por la corrección vdW. La comparación entre energías superficiales de los modelos concuerda con

la formación preferencial de las superficies de mayor coordinación atómica (según construcciones de Wulff). Se confirma una carga superficial negativa en las superficies monometálicas estudiadas y observa una heterogénea distribución electrónica en superficie para aleaciones NiCo, dependiente de la coordinación superficial. Las energías de adsorción muestran la típica sobrestimación de PBE. A baja cobertura de CO* se halla preferencia por la adsorción de CO en sitios hollow; la tendencia en energía de adsorción más estable es relacionable con E_d de la superficie limpia. La donación de carga electrónica al CO* y elongación del enlace C-O siguen tendencias similares entre las superficies estudiadas y entre sitios de adsorción, aunque no se relacionan directamente con los posibles descriptores (E_d y energía de adsorción teórica). Las energías de reacción y activación calculadas para los mecanismos propuestos muestran buen acuerdo cualitativo y cuantitativo con valores reportados, ratificando la preferencia de la ruta de disociación del enlace C-O asistida por hidrógeno.

Figura 1. Modelos de placa usados para representar (en condiciones de borde periódicas) superficies [111] monometálicas y aleaciones NiCo.

CONCLUSIONES:

Se comprueban la sobrestimación de energías de adsorción al usar el funcional PBE para el cálculo DFT y la estabilización energética que conlleva incluir correcciones por dispersión (DFT-D3). Las aleaciones NiCo muestran energías de adsorción y parámetros de activación de CO comparables a los monometálicos. El estiramiento del enlace C-O y donación electrónica de la superficie al adsorbato son parámetros de activación coherentes entre sí. La tendencia en energía de adsorción de CO puede relacionarse con E_d, pero no directamente con los parámetros de activación del adsorbato. Energías de activación para la rotura del enlace C-O ratifican la preferencia por mecanismos de disociación asistidos por hidrógeno en superficies de alta coordinación.

AGRADECIMIENTOS: National Laboratory for High Performance Computing (NLPHC), Instituto de Tecnologías del Hidrógeno y Energías Sostenibles (ITHES, UBA), Proyecto FONDECYT 1170610, Beca doctorado CONICYT.

REFERENCIAS:

1.- M. Vannice, J. Catal. 50 (1977) 228-236 ;
2.- T. Bligaard, J. Nørskov, S. Dahl, J. Matthiesen, C. Christensen, J. Sehested, J. Catal. 224 (2004) 206-217
3.- J. Sehested, K. Larsen, A. Kustov, A. Frey, T. Johannessen, T. Bligaard, M. Andersson, J. Nørskov, C. Christensen, Top Catal. 45 (2007) 9-13
4.- C. Zhi, Q. Wang, B. Wang, D. Li, R. Zhang, RCS Adv. 5 (2015) 66742-66756.

ROL DE LOS COMPUESTOS INTERMETÁLICOS PdGa Y PdZn EN LA HIDROGENACIÓN DE CO_2 A METANOL

Raydel Manrique[a,*], Romel Jiménez[a], Jhonatan Rodríguez-Pereira[b], Víctor Baldovino Medrano[b], Alejandro Karelovic[a,*]

[a] *Laboratorio de Carbono y Catálisis, Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería, Universidad de Concepción, Concepción, Chile*

[b] *Centro de Investigaciones en Catálisis, Parque Tecnológico Guatiguará (PTG), Universidad Industrial de Santander, Colombia.*

INTRODUCCIÓN

La síntesis de metanol a partir de CO_2/H_2, complementada con la actividad selectiva de diversos catalizadores, es una alternativa viable para reducir las emisiones netas de gases de efecto invernadero. Se conoce que en paralelo a la síntesis de metanol puede ocurrir la reacción indeseada *reverse water-gas shift* (r-WGS*)* bajo las condiciones de síntesis estudiadas Uno de los desafíos actuales es la supresión de la r-WGS y el aumento de la velocidad hacia la formación de metanol. En este contexto, se ha evidenciado que metales como el paladio han mostrado actividades significativas hacia la formación de metanol. Además, se ha demostrado que promotores, como zinc y galio, pueden modificar significativamente tanto la actividad como la selectividad de Pd en la síntesis de metanol[1]. Algunos investigadores, atribuyen este fenómeno a la formación de óxidos metálicos en superficie, a partir de los promotores añadidos. Otros autores proponen que este efecto es debido a la formación de una fase bimetálica en superficie, pero actualmente no hay resultados definitivos que permitan obtener una conclusión evidente[1-2]. Este trabajo, a partir de un análisis cinético detallado y la aplicación de técnicas de caracterización a catalizadores de Pd-Ga y Pd-Zn, permite evaluar el rol que juegan los promotores en la optimización de los catalizadores de paladio.

METODOLOGÍA:

Se estudió la promoción con Ga y Zn de partículas de paladio a partir de la síntesis de Pd/SiO_2(6 wt%), $Pd\text{-}Ga/SiO_2$(6 wt%) y $Pd\text{-}Zn/SiO_2$(6 wt%) a partir de la formación de complejos orgánicos en superficie en presencia de trietanol-amina (TEA) a través de la impregnación húmeda incipiente. La morfología de partículas metálicas y la distribución de tamaño de partículas se determinaron a través de microscopía electrónica de transmisión (TEM). El análisis de las fases metálicas en cada muestra se realizó por medio de análisis XPS, FTIR de adsorción de CO y análisis de XRD. La actividad, selectividad y estabilidad de los catalizadores se midió en un reactor de lecho fijo (H_2/CO_2 = 3, P = 800 kPa) con un cromatógrafo de gases acoplado al sistema de reacción.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN:

Análisis cinéticos a 800 kPa y 240°C revelan que la adición del Ga y el Zn incrementan la velocidad intrínseca hacia la síntesis de metanol en un orden de magnitud con cambios menos significativos en la reacción *reverse water gas shift* (Figura1A). Los diámetros de partículas obtenidos para las tres muestras se encuentran en el mismo orden, entre 9-12 nm, lo que permite efectuar una comparación más rigurosa de la actividad y selectividad de las fases metálicas formadas. Los análisis XRD evidencian la presencia de cristales metálicos de paladio, en el caso de Pd/SiO_2 y de fases bimetálicas Pd_2Ga y PdZn en los catalizadores

promovidos por galio y zinc respectivamente (Figura 1B). Además, análisis XPS, realizados a partir de una cámara de pretratamiento modificando las atmosferas según interés, corroboran resultados anteriores al determinar los picos asociados a energías de enlace de los electrones Pd 3d5/2, para cada uno de los catalizadores a parir de la oxidación, reducción y condiciones de reacción. En el caso de Pd/SiO_2, coinciden con energías de enlace aproximadas 335.0 eV para cada una de las atmosferas en estudio, lo cual corresponde a la presencia de la fase Pd^0 en cada una de las etapas[3]. En el caso de las muestras promovidas se observa un desplazamiento de los picos en la etapa de reacción de +0.5 eV y +0.6 eV respectivamente evidenciando la presencia de fases bimetálicas PdGa y PdZn en superficie[3-4]. Finalmente con el uso de la espectroscopía infrarroja de CO adsorbido se observó un aumento de las bandas correspondientes al CO absorbido en forma lineal sobre Pd^0 (2070 cm^{-1}) al promover las muestras con galio y zinc, lo cual, nuevamente, indica la formación de fases bimetálicas[3].

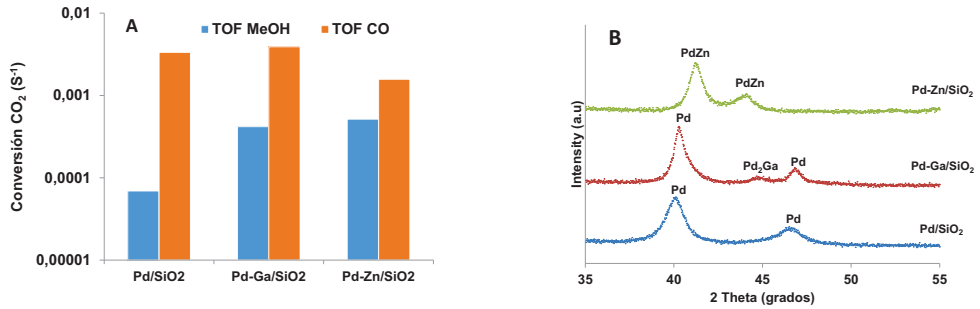


Figura 1. (A) Velocidad intrínseca de conversión de CO_2 en función de las muestras catalíticas. (B) Espectros XRD de las muestras recuperadas del test catalítico.

CONCLUSIONES:

Se observó un aumento significativo (1 orden de magnitud) en la actividad hacia la formación de metanol, en los catalizadores de paladio promovidos por galio y por zinc. Además, la producción de CO no sufrió variaciones mayores sobre los catalizadores promovidos, lo que sugiere que los sitios activos de paladio monometálicos son los responsables de la r-WGS. Análisis XPS, FTIR de adsorción de CO y análisis de XRD muestran la formación de fases bimetálicas en las superficies de las muestras bajo condiciones de reacción, las cuales, probablemente, son responsables del incremento en la actividad hacia la formación de metanol.

AGRADECIMIENTOS: Los autores agradecen al gobierno de Chile por el financiamiento otorgado a través de los proyectos FONDECYT 11140635 y CONICYT de financiamiento basal PFB-27.

REFERENCIAS:

1.Ota, A.; Kunkes, E. L.; Kasatkin, I.; Groppo, E.; Ferri, D.; Poceiro, B.; Navarro Yerga, R. M.; Behrens, M., *J Catal* **2012,** *293*, 27-38.
2.Collins, S. E.; Delgado, J. J.; Mira, C.; Calvino, J. J.; Bernal, S.; Chiavassa, D. L.; Baltanas, M. A.; Bonivardi, A. L., *J Catal* **2012,** *292*, 90-98.
3.Kovnir, K.; Armbrüster, M.; Teschner, D.; Venkov, T. V.; Szentmiklósi, L.; Jentoft, F. C.; Knop-Gericke, A.; Grin, Y.; Schlögl, R., *Surface Science* **2009,** *603* (10), 1784-1792.
4.Rameshan, C.; Stadlmayr, W.; Penner, S.; Lorenz, H.; Mayr, L.; Hävecker, M.; Blume, R.; Rocha, T.; Teschner, D.; Knop-Gericke, A.; Schlögl, R.; Zemlyanov, D.; Memmel, N.; Klötzer, B., *J Catal* **2012,** *290*, 126-137.

ADSORCIÓN DE COBRE Y HIERRO DESDE UNA SOLUCIÓN QUE SIMULA UN DRENAJE ÁCIDO, MEDIANTE ESCOBAJO DE UVA Y CUESCO DE PALTA

Catalina Morandé[a], María Paz Domínguez[a], Paula Guerra[a]
[a] Departamento de Ingeniería Química y Ambiental, Universidad Técnica Federico Santa María.

INTRODUCCIÓN

El drenaje ácido es un serio problema medioambiental que se produce por la oxidación química y biológica de minerales sulfurados y la lixiviación de metales presentes en dicha matriz mineral. Las principales características del drenaje ácido es su pH<6, altas concentraciones de sulfato (SO_4^{-2}>1500 mg L^{-1}) y metales. Los metales pesados generan problemas medioambientales y en la salud. Resulta de interés, por lo tanto, evaluar como la utilización de residuos agrícolas para la remoción de metales disueltos por medio de proceso de biosorción[1], como alternativa a las tecnologías usadas actualmente en el tratamiento de drenaje ácido (precipitación química, electrólisis). Se define como objetivo de esta investigación estudiar la biosorción de dos metales pesados, cobre (Cu^{+2}) y hierro (Fe^{+3}), desde un drenaje ácido sintético, utilizando escobajo de uva y cuesco de palta como biosorbentes, residuos de la industria agrícola chilena.

METODOLOGÍA:

El escobajo de uva y cuesco de palta fueron lavados con abundante agua, secados a 40ºC durante 24 horas y finalmente tamizados para alcanzar un rango de tamaño de partícula entre 106-425 µm. Se prepararon aguas ácidas sintéticas con una concentración de SO_4^{-2}=1500 mg L^{-1}, pH entre 1.5 y 5.5, y concentraciones de Cu^{+2}=20 mg L^{-1} y Fe^{+3}=70 mg L^{-1}. Las soluciones se pusieron en contacto con cada biosorbente a una concentración de 1 g L^{-1} y 10 g L^{-1} durante 24 horas. Una vez determinadas las condiciones que permitieron maximizar la remoción, se realizaron experimentos de cinética de biosorción y finalmente se caracterizaron las isotermas de adsorción.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN:

La remoción máxima dentro del rango de experimentación de cobre y hierro se alcanzó con una concentración de ambos biosorbentes de 10 g/L (Figura 1). El efecto de concentración de biosorbente fue más notorio al utilizar escobajo de uva, ya que se observaron importantes cambios en el porcentaje de remoción para ambos metales al pasar de 1 a 10 g L^{-1} de biosorbente. La máxima remoción de cobre se alcanzó a pH 4.5 tanto para escobajo de uva como cuesco de palta, con remociones de 83 y 35%, respectivamente. A pH>3.5, la remoción de hierro es menor utilizando escobajo de uva (máximo 75%) y cuesco de palta (máximo 84%) comparado con la precipitación de hidróxido de hierro (sin presencia de biosorbente) donde la remoción alcanzada fue >90%; indicando que la presencia de estos materiales interfiere en el proceso de precipitación de hierro. Sin embargo, a pH 2.8, donde no se produce precipitación de hierro, la remoción de este elemento alcanza un valor del 60% usando escobajo de uva y un 30% usando cuesco de palta. Las diferencias en remoción de cobre se explicaría por los distintos grupos funcionales: ambos contienen lignina y polisacáridos (celulosa y hemicelulosa)[2,3], pero el escobajo contiene polifenoles[3]; la presencia de grupos OH^- otorgarían una carga negativa adicional a la superficie, lo cual favorecería la sorción del catión cobre. En cuanto a la cinética de adsorción, el modelo pseudo segundo orden resultó ser el que mejor se ajustó a los resultados para la biosorción de cobre y hierro para ambos biosorbentes, sugiriendo que la adsorción química predomina en la biosorción[4]. Se determinó que en todos los casos el equilibrio se

alcanzó alrededor de las 2 horas. Finalmente, respecto de las isotermas de adsorción, se obtuvieron valores de capacidad de adsorción para el cobre de 15.2 y 13.5 mg g^{-1}, y para el hierro de 13.9 y 11.0 mg g^{-1}, al utilizar escobajo de uva y cuesco de palta respectivamente, valores similares al obtenido para otros biosorbentes[5,6]. Se determinó que los datos se ajustaron adecuadamente (con R^2>0,97 en todos los casos) a las isotermas de Langmuir y Freundlich. Se determinó que el orden de afinidad de biosorción de ambos biosorbentes corresponde a Cu^{+2}>Fe^{+3}. Si bien los modelos de Langmuir y Freudlich fueron formulados para adsorbatos en fase gaseosa, la adsorción en fase líquida sigue los mismos principios; en este caso, se considera la concentración de adsorbato en solución, en lugar de una presión parcial. Sin embargo, es necesario tener en cuenta que al aplicar estos modelos no se está considerando competencia entre iones por los sitios activos del adsorbente, ni que sus propiedades superficiales se pueden ver afectadas por la interacción con el solvente.

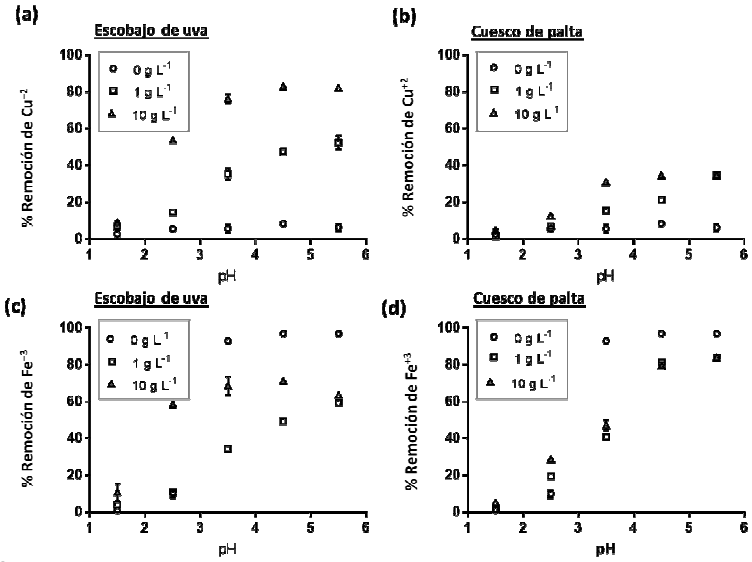


Figura 1. Remoción de cobre y hierro versus pH a distintas concentraciones de escobajo de uva o cuesco de palta (0, 1 y 10 g L^{-1}). $[Cu^{+2}]_{inicial}$=20 mg L^{-1} y $[Fe^{+3}]_{inicial}$=70 mg L^{-1}.

CONCLUSIONES:

Se concluye que la biosorción utilizando los residuos agrícolas de escobajo de uva y cuesco de palta es efectivo en la remoción de cobre y hierro desde aguas ácidas, existiendo potencial para utilizar este método como un sistema de tratamiento y a la vez agregar valor a residuos agrícolas.

AGRADECIMIENTOS:

Proyecto Interno USM 116.27.2, Programa de Apoyo Complementario a la Investigación 2018 (USM) y Proyecto PMI INES FSM1402_A_16.

REFERENCIAS:

1- I. Michalak, K. Chojnacka, A. Witek-Krowiak. Applied Biochemistry and Biotechnology 170(6) (2013) 1389–1416.
2- M. Elizalde-González, J. Mattusch, A. Pelaez-Cid, R. Wennrich. J. Anal. Appl. Pyrolysis, 78(2007), 185–193.
3- D. Pujola, C. Liua, N. Fiola, M.A. Olivellab, J. Gominhoc, I. Villaescusaa, H. Pereirac. Industrial Crops and Products 50 (2013) 494– 500.
4- H. Qiu, L. Lv, B. Pan, Q. Zhang, W. Zhang, Q. Zhang. Journal of Zhejiang University-SCIENCE A, 10(5) (2009) 716–724.
5- Nassar, M. M., Ewida, K. T., Ebrahiem, E. E., Magdy, Y. H., & Mheaedi, M. H. Journal of Environmental Science and Health, Part A, 39(2), (2004) 421–434.
6- Z Yao, J. Qib, L. Wanga. Journal of Hazardous Materials, 174(1–3) (2010) 137–143.

BIOSORCIÓN DE COBRE Y MANGANESO DESDE SOLUCIONES ACUOSAS UTILIZANDO EL MARLO DE MAÍZ (*zea maiz*)

Franklin Ore Jimenez[a], Hugo Chirinos Collantes[a], Guy Carvajal Carranza[a] Carmencita Lavado Meza[b]

[a] Facultad de Ingenieria Ambiental – Universidad Nacional de Ingenieria, av. Tupac Amaru, N° 210 , Rimac Lima.
[b] Facultad de Agronomia – Universidad Nacional del Centro del Peru, Av. Mariscal Castilla, Km 5 , El Tambo Huancayo.

Palabras clave: biosorbente, tratamiento de efluentes, isotermas

INTRODUCCIÓN: La contaminación del agua por metales pesados es uno de los problemas ambientales más severos, debido a su alta toxicidad y su capacidad de bioacumulación en organismos vivos, dentro de estos metales se encuentra el Cu y el Mn, ya que a altas concentraciones puede tener daños en el hígado, riñones y neurológicos[1]. Muchos procesos fueron estudiados para la remoción de Cu y Mn como la filtración, intercambio iónico, precipitación química, y la adsorción[2]. Entre estas técnicas disponibles hoy en día, la biosorción ha demostrado ser eficiente y ventajosa debido a que el material biosorbente se puede regenerar, puede retener el metal contaminante en presencia de otros cationes, es de fácil operación, y sobre todo es de bajo costo. Para este trabajo se seleccionó como biosorbente al marlo de maíz (*zea mayz*) ya que es un material que podemos encontrar en la región centro del Perú en abundancia y es de bajo costo. El presente estudio tuvo por objetivo caracterizar al biosorbente, realizar pruebas de biosorción de Cu y Mn desde soluciones acuosas, correlacionar los datos experimentales de equilibrio y cinética de biosorción con los modelos matemáticos.

EXPERIMENTAL: El marlo de maíz fue lavado, molido y tamizado a 50 µm, se determinó el área superficial mediante adsorción de N_2, en un equipo de adsorción Micromeritics. Así también se determinó los grupos funcionales en el biosorbente por espectroscopia infrarroja con transformadas de Fourier (FTIR). La determinación de los grupos ácidos, se llevó a cabo siguiendo el método Boehm. Se estableció la dosis del biosorbente, utilizando cantidades diferentes del marlo de maíz (1 - 16 g/L). Para determinar el equilibrio cinético, se trabajó a diferentes intervalos de tiempo en un rango de 1-180 min. El equilibrio de sorción se evaluó a diferentes concentraciones iniciales del adsorbato en un rango de 5-200 mg/L de Cu y Mn. El estudio de la influencia del pH se realizó ajustando pH de la solución inicial en un rango de 2-6 utilizando soluciones de NaOH y HNO_3 a 0,1 M.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN: Se determinó los parámetros texturales del biosorbente; el área superficial de BET fue de 2.17 m^2/g, el diámetro de los poros de 8.05 nm, el volumen total de los poros de 0.028 cm^3/g y el volumen de los microporos, de $5x10^{-5}$ cm^3/g.

En los análisis de FTIR realizados, antes del proceso de biosorción, se determinó los grupos hidroxilos, carbonilos, así, como también grupos de ácidos carboxílicos, estos son los más relevantes que favorecen en el proceso de biosorción[3]

Mediante la titulación acido base por el método Bohem se determinó que existe una acidez total superficial de 8,15 mmol H^+/g Los datos obtenidos se corroboran con el análisis FTIR realizados en los que se observan grupos OH, y C=O, estos compuestos estarían

favoreciendo en la acidez superficial de la muestra. En los ensayos batch, se observó el incremento del % de biosorción medida que va aumentando la dosis del biosorbente para el Mn y el Cu, logrando un equilibrio a 0.4 g de biosorbente en cada uno de los casos[4]

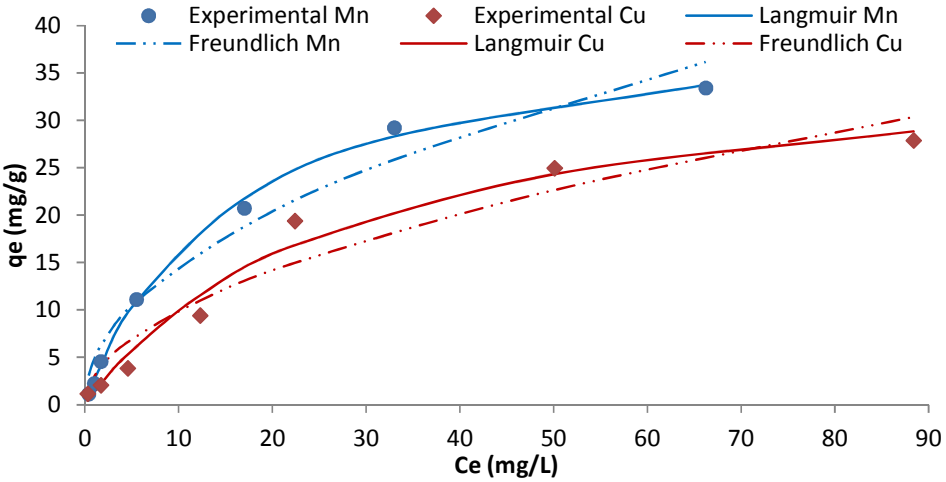


Figura 1. Correlación de las Isotermas de adsorción para el Cu y el Mn. Do= 0.4 g, pH 4.9.

Los resultados de la cinética y de la isoterma fueron correlacionados con los modelos matemáticos, siendo el modelo de Pseudo Segundo Orden el que mejor se ajustó con un R = 0.989 para el Cu y un R = 0.988 para el Mn, prediciendo una quimisorcion sobre los centros activos de adsorción[4], y el modelo de Langmuir para las isotermas. 1.

CONCLUSIONES:

Se determinó un área superficial de BET de 2.2 mediante adsorción de N_2, cantidad de grupos ácidos superficiales de 8.15 mmol de H^+ por el método Boehm y los grupos funcionales OH y grupos carboxílicos mediante FTIR, estos grupos favorecieron de forma directa al proceso de biosorción. De los ensayos de biosorción se determinó las condiciones óptimas para la remoción de Mn, con marlo de maíz, las cuales fueron de 4g/L de biosorbente, tiempo de 90 minutos, pH 5.0, El modelo de las isotermas que tuvo mejor ajuste fue el de Langmuir, el cual indica una biosorción en monocapa con una capacidad máxima de saturación de 33.4 mg/g para el Mn y 27.9 mg/g para el Cu, y para la cinética el modelo que mejor se ajustó a los datos experimentales fue el de Pseudo Segundo Orden, lo que indicó que el adsorbato se quimisorbe sobre la superficie del biosorbente.

REFERENCIAS:

[1] K. Kannan. Fundamentals of Environmental Pollution. *S Chand Co. Limited*, New Delhi, 1995.
[2] R. Leyva-Ramos, L.A. Bernal-Jacome, I. Acosta-Rodriguez. Adsorption of cadmium(II) from aqueous solution on natural and oxidized corncob. *Separation and Purification Technology*. 45 (2005) 41–49
[3] Omri Abdessalem, Benzina Mourad .Removal of manganese (II) ions from aqueous solutions by adsorption on activated carbon derived a new precursor: Ziziphus spina-christi seeds. *Alexandria Engineering Journal*. 2012, 51, 343–350.
[4] Akar Sibel Tunali, S. A.. Biosorption potential of the waste biomaterial obtained from Cucumis melo for the removal of Pb2+ ions from aqueous media: Equilibrium, kinetic, thermodynamic and mechanism analisys. *Chemical Engineering Journal*. 2012. 185, 28-90.

EFECTO DEL pH EN LA ADSORCIÓN ELECTROSTÁTICA DE Pt SOBRE ÓXIDOS COMPUESTOS PARA LA OXIDACIÓN PREFERENCIAL DE CO

Carlos Navas-Cárdenas[a], Eduardo Wolf[b], Noelia Benito[c], Francisco Gracia[a]

[a] Depto. de Ingeniería Química y Biotecnología, FCFM, Universidad de Chile, Beauchef 851, Santiago, Chile
[b] Department of Chemical Engineering, University of Notre Dame, Notre Dame, USA
[c] Department of Physics, University of Concepción, Concepción, Chile

INTRODUCCIÓN: La reacción de oxidación preferencial de CO (PROX) se ha convertido en una de las alternativas más eficientes de purificación del H_2 utilizado como combustible en las celdas de membrana de intercambio protónico (PEMFC). Se han estudiado una variedad de catalizadores para la reacción PROX, de los cuales se ha determinado que los son los catalizadores basados en Pt y Au pueden alcanzar altos rendimientos. Asimismo, se ha reportado que los óxidos de metales de transición pueden generar un efecto promotor en los catalizadores de Pt, para mejorar su actividad catalítica y alcanzar una alta selectividad hacia CO en un amplio rango de temperatura [1,2].

El método de síntesis puede influir directamente en la estructura de un catalizador, logrando modificar su comportamiento catalítico. Entre los distintos métodos, se ha desarrollado la adsorción electrostática selectiva (s-SEA), que consiste en depositar un metal sobre un soporte conformado por dos materiales con distinto punto de carga cero (PZC). Este método considera la transferencia de especies iónicas desde el precursor metálico hacia la superficie del soporte y se basa en el pH del medio de síntesis debido a que puede modificar la carga electrostática superficial del soporte [3]. En este trabajo se ha estudiado la actividad de catalizadores de Pt soportado en óxidos compuestos (conformados por TiO_2 (PZC = 5.2) como soporte base y CoO_x o FeO_x (PZC = 6.9-8.0) como co-soporte) para la reacción PROX.

METODOLOGÍA: Se prepararon los soportes compuestos MO_x/TiO_2 (M= Co o Fe) mediante impregnación por humedad incipiente utilizando TiO_2 (P25) como soporte base y $CoNO_3.6H_2O$ y $FeNO_3.9H_2O$ como precursores del co-soporte, con un contenido de 10% en peso de metal. Las muestras fueron secadas a 100 °C por 12 h y calcinadas a 400 °C por 4 h. Se sintetizaron catalizadores con 1% de Pt mediante el método s-SEA, que consistió en añadir 500 $m^2 \cdot L^{-1}$ de soporte a una solución de ácido hexacloroplatínico (CPA) con agitación constante por 1 h. Se trabajó a valores de pH de 3.0-4.0 y 6.0 para determinar la influencia de esta condición con respecto a la deposición de Pt sobre los componentes de los soportes. Posteriormente, se filtraron las muestras y se secaron por 12 h en una estufa a presión de vacío. Finalmente, se llevaron a cabo los procesos de pretratamiento mediante calcinación (200 y 300 °C) y reducción a 100 °C con una velocidad de calentamiento de 1 °C min^{-1}.

El estudio de actividad catalítica en la reacción PROX se realizó en un reactor de cuarzo de lecho fijo, a presión atmosférica, con un valor de GHSV de 60 $L \cdot h^{-1} \cdot g_{cat}^{-1}$. Se utilizó una mezcla de gases de reacción comprendida por 1% CO, 1% O_2 y 60% H_2 balanceada en He y se analizó el comportamiento catalítico en un rango de temperatura comprendido entre 25 y 200 ºC. La composición de los gases fue analizada en un espectrómetro de masas y un cromatógrafo de gases equipado con un detector TCD.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN: Los catalizadores $Pt/MO_x/TiO_2$ sintetizados a un pH de 6 alcanzaron conversiones de CO más altas en comparación con los sintetizados a un pH de 3.

Estas diferencias en el comportamiento catalítico de cada material se encuentran relacionadas directamente con las zonas de alta interacción metal-soporte, las mismas que, a su vez, se encuentran relacionadas con el pH de síntesis. De este modo, es posible sugerir que a un pH comprendido entre los PZCs de los materiales que conforman el soporte, se puede llegar a tener condiciones en las que la carga electrostática de los óxidos sea distinta. Así, al trabajar al pH antes mencionado, la carga del soporte base (TiO_2) fue negativa, mientras que la carga del co-soporte (CoO_x (Fig. 1A) o FeO_x (Fig. 1B)) fue positiva, favoreciendo por tanto la adsorción electrostática de un complejo de Pt de carácter aniónico (CPA) sobre la superficie del óxido del metal de transición [1, 4].

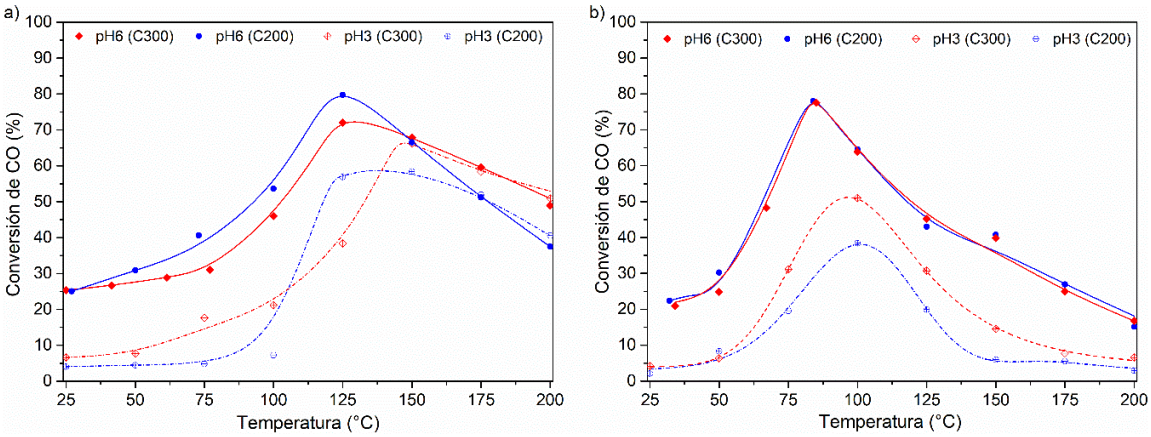


Figura 1. X_{CO} en función de la temperatura con catalizadores a) $Pt/CoO_x/TiO_2$; y b) $Pt/FeO_x/TiO_2$

Los resultados de la conversión de CO para los catalizadores $Pt/CoO_x/TiO_2$ (Fig. 1A) muestran que el comportamiento catalítico de estos sistemas depende de las condiciones de pretratamiento. Así para los catalizadores sintetizados a un pH de 6, se observa que los mejores resultados fueron alcanzados con una temperatura de calcinación de 200 °C. Mientras que, para todos los catalizadores sintetizados a un pH de 3, el mejor rendimiento fue alcanzado con una temperatura de calcinación de 300 °C. Estas diferencias, probablemente, se encuentran relacionadas con las zonas de alta interacción metal-soporte, que a su vez pueden depender de la fuerza de atracción electrostática y del grado de estabilidad de las partículas de Pt depositadas sobre los componentes del soporte.

CONCLUSIONES: Mediante el empleo del método s-SEA, se obtuvieron catalizadores con distinto grado de interacción metal-soporte. Los resultados obtenidos durante la reacción PROX, permitieron dilucidar las interacciones metálicas Pt-Co y Pt-Fe presentes en los catalizadores $Pt/MO_x/TiO_2$. De este modo, se comprobó que la presencia de los óxidos de cobalto y de hierro en los catalizadores de Pt, puede generar un efecto promotor en este tipo de materiales, que, a su vez, depende del pH de síntesis y del proceso de pretratamiento.

AGRADECIMIENTOS: CONICYT (Becas de Doctorado Nacional 2015, Folio 21150520, Proyecto FONDECYT 1171193).

REFERENCIAS: [1] S. Huang, K. Hara, A. Fukuoka, *Energy Environmental Science*, 2 (2009) 1060. [2] K. Liu, A. Wang, T. Zhang, *ACS Catalysis*, 2 (2012) 1165. [3] T.E. Feltes, L. Espinosa-Alonso, E. de Smit, L. D'Souza, R.J. Meyer, B.M. Weckhuysen, J.R. Regalbuto, *Journal of Catalysis*, 270, 1 (2010) 95. [4] H. Einaga, N. Urahama, *Catalysis Letters*, 144 (2014) 1653.

EFECTO DE LAS PROPIEDADES QUIMICAS SUPERFICIALES DE CATALIZADORES Ni/CNTs SOBRE LA CONVERSION DE FURFURAL EN LA INTERFASE DE EMULSIONES *WATER-OIL*

C. Herrera[a,e], A. Rosenkranz[b,c], J. L. Garcia-Fierro[d], N. Escalona[a,e].
[a]*Departamento de químicafísica. Facultad de química, Pontificia Universidad Católica de Chile, Santiago, Chile.*
[b]*Center for Memory and Recording Research, University of California San Diego, La Jolla, CA USA 92093.*
[c]*Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, Departamento de Ingeniería Química, Biotecnología y Materiales, Universidad de Chile, Santiago de Chile, Chile.*
[d]*Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC, Cantoblanco, Madrid, España.*
[e]*Millenium Nuclei on Catalytic Processes towards Sustainable Chemistry (CSC), (Chile).*

INTRODUCCIÓN

Debido a las propiedades del *bio-oil* puede ser considerado como un sistema bifásico complejo, constituido por moléculas parcialmente solubles en agua y en solventes orgánicos. Los catalizadores tradicionalmente utilizados en los procesos de hidrogenación son hidrofílicos o hidrofóbicos, los cuales no pueden dispersarse uniformemente en el *bio-oil* durante su mejoramiento[1]. Recientemente, se ha encontrado que las partículas sólidas con propiedades amfifílicas pueden estabilizar emulsiones aceite-acuoso, conocidas como emulsiones *Pickering*[2]. Trabajos previos han revelado que catalizadores a base de nanotubos de carbono (CNT) podrían actuar como solidos bifuncionales, que actuarían como emulsionantes recuperables y como catalizador activo en la hidrogenación de moléculas derivadas de la lignina[3]. El objetivo principal de esta investigación es estudiar la conversión de furfural sobre catalizadores amfifílicos a base de níquel en emulsiones acuoso-orgánica. Además, la atención se centra en los efectos de la química superficial de los CNTs sobre la selectividad de los productos claves de la reacción.

METODOLOGÍA:

La serie de catalizadores sintetizados fueron soportados sobre nanotubos de carbono (CNT) con diferente grado de funcionalización superficial. La incorporación de fase activa se realizó mediante el método de impregnación incipiente, con un contenido metálico total de niquel de 10%. Las muestras fueron secadas y calcinadas. Previo a cada medida de actividad catalítica, los catalizadores fueron reducidos y pasivados. 50 mg de catalizador fueron pre-dispersado en 25 mL de agua. Luego, se adicionó el mismo volumen de dodecano y la mezcla fue sonicada por 15 min. Durante las medidas de actividad catalítica, se adicionó una concentración de 0.232 $molL^{-1}$ de furfural. La actividad catalítica de los catalizadores se realizó en un reactor Batch a 473 K y 2.0 MPa de presión de H_2. Luego de cada reacción, el contenido fue filtrado y las dos fases liquidas fueron separadas y analizadas de forma independiente mediante cromatografía de gases GC/FID. Los catalizadores fueron caracterizados mediante adsorción de N_2, reducción a temperatura programada (H_2-TPR), acidez potenciométrica y Quimisorción de CO.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN:

Los resultados de actividad catalítica de los catalizadores estudiados en la reacción de conversión de furfural se resumen en la Tabla 1. En la Tabla se observa que con el catalizador de níquel soportado en el nanotubo de carbono puro (Ni(10)/CNTp), se logra una conversión de furfural igual a 63% luego de 4 horas de reacción. Por otra parte, con el

catalizador modificado mediante tratamiento oxidante con ácido nítrico, designado como Ni(10)/CNT-Ox_1, se alcanza un máximo de conversión de furfural igual a 97%. Se puede apreciar además, una clara disminución en la conversión de furfural (55%) cuando las medidas de actividad catalítica son realizadas con el catalizador Ni(10)/CNT-Ox_2. El aumento de la conversión de furfural a un 97% puede ser atribuido a una mejora en la dispersión de las partículas metálicas de níquel por efecto del incremento de grupos funcionales superficiales oxigenados, generados durante el proceso de modificación química con HNO_3, lo cual concuerda con lo observado a partir de las medidas de acidez total (medidas de Quimisorción de CO están en desarrollo para determinar la dispersión metálica). Por otra parte, cuando se utiliza el catalizador Ni(10)/CNT-Ox_2, se observa una disminución en la conversión de furfural, la cual puede ser debido a una menor formación de emulsión acuoso-orgánico. La modificación de los nanotubos de carbono con una mezcla oxidante de H_2SO_4 y HNO_3 generan una mayor concentración de sitios ácidos, tal como se observa en las medidas de acidez total, lo que le otorgaría al catalizador Ni(10)/CNT-Ox_2 un mayor carácter hidrofílico, desfavoreciendo la formación de emulsiones estables.

Tabla 1: Actividad catalítica de la serie de catalizadores Ni/CNTs estudiados en la hidrogenación de furfural.

Catalizador	Conversión (%)	Selectividad (%)			
		AL	CPN	CPOL	2-MF
Ni(10)/CNTp	63	3.0	-	55.9	2.0
Ni(10)/CNT-Ox_1	97	6.3	9.9	69.3	-
Ni(10)/CNT-Ox_2	55	19	-	27.6	3.7

CONCLUSIONES:

En nuestro trabajo hemos estudiado el efecto de la química superficial de una serie de catalizadores Ni(10)/CNTs sobre la conversión de furfural. En función del grado de funcionalización de los CNT es posible ajustar la selectividad de los productos de reacción. Con las partículas de níquel soportadas en el CNT modificado con HNO_3 se logró la mayor conversión de furfural y una alta selectividad hacia la formación de ciclopentanol después de 4 h de reacción. La mayor actividad catalítica observada por el catalizador Ni(10)/CNTOx_1 fue atribuida a una mejora en la dispersión del Ni sobre el soporte. Mientras que la menor actividad catalítica podría ser debida a la perdida de dispersión debido a una disminución de la superficie específica y a la menor fracción de emulsión formada.

AGRADECIMIENTOS: Beca de doctorado CONICYT Nº 21170881, Fondecyt 1180982, Conicyt PIA/APOYO CCTE AFB 170007, PFB-27 y Funding from Millennium Science Initiative of the Ministry of Economy, Development and Tourism, grant Nuclei on Catalytic Processes towards Sustainable Chemistry (*CSC*).

REFERENCIAS:

1. Boullosa-Eiras S, Lødeng R, Bergem H, Stöcker M, Hannevold L, Blekkan EA. Catalysis Today 223 (2014) 44-53.
2. Chevalier Y, Bolzinger MA. Colloids Surfaces A Physicochem Eng Asp. 439 (2013) 23-34.
3. Cossley S, Faria J, Shen M, Resasco D E. Science 327 (2010) 68-72.

"MEJORA DE CATALIZADORES DeNOx PARA PROCESOS SCR A BAJA TEMPERATURA"

P. Ávila, A Serrano-Lotina, R. Portela, M.A. Bañares
[a] Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, ICP (CSIC), Madrid, España

INTRODUCCIÓN

Entre los contaminantes atmosféricos que están cobrando cada día más importancia, destacan los NO_x, debido no solo a su toxicidad propia, sino también a su contribución directa en fenómenos ambientales como el smog fotoquímico y la lluvia ácida, de manera que afectan directamente a la salud humana y la conservación del medioambiente[1]. Existen diferentes métodos de eliminación de NOx dependiendo del tipo de fuente. Para fuentes fijas, la tecnología más usada es la Reducción Catalítica Selectiva (SCR) usando NH_3 como reductor[2].

$$2NO_x + 2NH_3 + yO_2 \rightarrow 2N_2 + 3H_2O$$

Los catalizadores comerciales más empleados son los basados en V_2O_5 y mezclas de WO_x o MoO_x soportadas sobre TiO_2[3]. Estos sistemas presentan una ventana de operatividad comprendida entre 250 y 450°C, de manera que desde la década de los 80 se han instalado en multitud de centrales térmicas y otras plantas con sistemas de combustión para la depuración de los gases de salida justo después de la caldera, en configuración "high-hust", aprovechando que en esa zona los gases se encuentran entre 300 y 400ºC.

La vida útil de estos catalizadores se ve muy afectada por las condiciones de operación, al estar sometidos a la presencia de SO_2 y de cenizas en suspensión, por lo que desde hace tiempo se está investigando para intentar desarrollar nuevos catalizadores capaces de operar a temperaturas más bajas que permitan llevar a cabo este proceso en configuración "tail-gas". En esta configuración la unidad SCR se encuentra situada al final de la línea de depuración, donde los gases ya han pasado por el precipitador electrostático de partículas y por la unidad de desulfuración. El reto que se plantea en este caso es encontrar catalizadores activos para la eliminación de NOx a temperaturas inferiores a 200ºC, preferiblemente próximas a 150ºC[3].

En esta comunicación se muestra un resumen de los trabajos realizados por el grupo de espectroscopia y catálisis industrial (SpeICat) del Instituto de Catálisis y Petroleoquímica del CSIC con el fin de mejorar la eficiencia de los catalizadores utilizados en la eliminación de NOx y, por tanto, reducir su temperatura de operación, con el objetivo de alcanzar valores de conversión de NOx superiores a 90% a una temperatura de operación próxima a 150ºC.

METODOLOGÍA:

Los catalizadores que aparecen en esta comunicación han sido preparados en forma de monolitos con estructura de panal de abeja (*honeycomb*) incluyendo en su composición no solo el material que actúa como soporte (Al_2O_3 o TiO_2), sino también diferentes tipos de agentes aglomerantes y lubricantes que aportan a la masa original las características reológicas necesarias para ser extruidos en la forma deseada. Además, en algunos casos se

ha incluido también agentes generadores de poros que se eliminan durante el proceso de calcinación. La macroporosidad generada permite mejorar la difusión de los gases y aumentar la accesibilidad de las fases activas a los componentes que deben reaccionar

La incorporación de las fases activas se ha llevado a cabo por impregnación de las sales precursoras de los elementos activos sobre el soporte previamente conformado y calcinado, procediéndose posteriormente a una segunda calcinación para generar las fases activas que suelen ser óxidos de los metales de transición, como por ejemplo Cu, V y Mn, entre otros.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN:

Se hace una revisión de los diferentes tipos de catalizadores utilizados para la reducción selectiva de óxidos de nitrógeno con amoniaco por este grupo de investigación, reflejando las mejoras introducidas sucesivamente a lo largo de los últimos años, variando tanto la relación NO_2:NO en los gases que se deben tratar (sistemas "fast-SCR"), como las propiedades difusionales de los materiales conformados utilizados. Finalmente se ha cambiado radicalmente la naturaleza del catalizador, utilizando como fase activa óxidos de Mn, entre otros, lo cual supone un cambio de mecanismo de reacción. Así, mientras que los catalizadores basados en óxido de vanadio siguen un mecanismo tipo Eley-Rideal en el que el NO reacciona desde la fase gas con los centros de NH_3 adsorbidos en la superficie del catalizador, en los catalizadores basados en óxidos de Cu o Mn los NOx reaccionan con el NH_3 siguiendo un mecanismo Langmuir-Hinshelwood, basado en la adsorción de ambos reactantes y la formación de nitratos superficiales.

CONCLUSIONES:

Las mejoras introducidas en los catalizadores SCR han permitido obtener catalizadores estructurados que poseen una elevada eficiencia en la reducción de NO con NH_3 en presencia de O_2, alcanzando valores de conversión superiores al 90% con una velocidad espacial de 18.000 h^{-1}.

AGRADECIMIENTOS:

Los autores agradecen la financiación recibida del Ministerio (LTNOx, CTQ2014-57578-R y RIEN20 CTM2017-82335-R) y por la Comunidad de Madrid (AlcCones, S2013/MAE-2985). También se agradece a la Universidad de los Andes la ayuda recibida para asistir a estas Jornadas.

REFERENCIAS:

1- Óxidos de Nitrógeno - Efectos en salud y ecosistemas - Calidad y evaluación ambiental. Ministerio de Agricultura y Pesca, alimentación y Medioambiente (www. mapama.es).
2- C. Liu, J.-W. Shi, C. Gao, C. Niu, Appl. Catal. A 522 (2016) 54–69
3- J. Due-Hansen, S. B.Rasmussen, E. Mikolajska, M. A. Bañares, P. Ávila, R. Fehrmann, Appl. Catal. B 107 (2011) 340-346

Resumen CV noviembre 2018

El Dr. Pedro Ávila García es actualmente:

- Profesor de Investigación del CSIC,
- Co-líder del grupo de investigación “Espectroscopia y Catálisis Industrial” y
- Representante español en la FISOCAT (2017-).

Anteriormente ha desempeñado las siguientes funciones:

- Vicedirector del Instituto de Catálisis y Petroleoquímica del CSIC en dos periodos (2002-2005 y 2014-2018),
- Jefe del Departamento de Ingeniería de Procesos Catalíticos, ICP-CSIC (1995–2002) y
- Coordinador General de la Red Internacional: “Catalizadores para la Protección Ambiental” del Programa CYTED (1999–2003).

Su trayectoria científica se ha basado fundamentalmente en el desarrollo de catalizadores para ser utilizados industrialmente en procesos de descontaminación atmosférica, teniendo como resultado de sus investigaciones:

- 86 Publicaciones en revistas indexadas y
- 13 Patentes de invención, de las cuales 8 han sido licenciadas a empresas e instaladas industrialmente.

La lista de los procesos estudiados en los últimos años incluye principalmente diferentes sistemas DeNOx (NH_3-SCR, CH_4-SCR) y eliminación de N_2O, eliminación de COV (BTX, HCHO, MetOH, TCE, PCE, MEK y Dioxinas), oxidación de CO y de SO_2 y finalmente, tratamiento y depuración de gases ácidos (H_2S, HCl, HF y SO_x) por métodos basados en la adsorción/Catálisis en materiales porosos.

Destaca su aportación a la estructuración de materiales porosos en diferentes formas geométricas, especialmente en estructuras de panal de abeja (monolitos), adaptando las propiedades de los catalizadores a las necesidades fluido dinámicas impuestas por los sistemas de descontaminación industrial, lo cual posibilita su implementación industrial.

En 2008 se unió con el Prof: Miguel Angel Bañares, experto en caracterización avanzada de catalizadores mediante espectroscopía Raman “operando” para formar el grupo “Espectroscopia y Catálisis Industrial”, lo cual les permite afrontar el estudio de los catalizadores industriales desde un punto de vista básico y profundizar así en estudios más detallados de las fases activas que intervienen en los diferentes procesos estudiados.

Catalizadores de óxido de Cu y Cu-Ce soportados y su actividad en reacciones de oxidación de CO, WGS y descomposición de N_2O

Paulo Araya Figueroa

Departamento de Ingeniería Química, Biotecnología y Materiales, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, Universidad de Chile, Beaucheff 851, Santiago, Chile

Resumen

El sistema CuO-CeO_2 (óxido mixto) y el sistema CuO/CeO_2 (CuO soportado sobre CeO_2) ha mostrado ser un excelente catalizador para una serie de reacciones como la oxidación de CO con O_2 a baja temperatura (bajo 200 °C) [1-3], la reacción WGS [4] entre CO y H_2O para generar H_2 y CO_2, y últimamente la reacción de descomposición de N_2O para generar N_2 y O_2 [5-8].

En todas estas reacciones, la interfase CuO-CeO_2, entendida como la zona de contacto entre las especies de Cu y Ce oxidadas, tiene un rol crucial. En efecto, la alta actividad del sistema CuO-CeO_2 en la oxidación de CO ha sido atribuida por Martinez-Arias et al. [9] a la facilidad de remoción de oxígeno, incluso a temperatura ambiente, en la interfase por parte de CO para generar CO_2 y las especies Cu^{+1} y Ce^{+3}. La reoxidación de la superficie ocurre por adsorción de O_2 desde la fase gas en un mecanismo del tipo Mars van Krevelen. Aún existe controversia por la naturaleza de los sitios activos [10, 11], pero lo que es claro es que se ubican en la interfase entre las especies de CuO y CeO_2. Respecto a la reacción de WGS, el mecanismo redox propone que las vacancias de oxígeno en la interfase CuO-CeO_2 serían responsables de la abstracción del átomo de O de la molécula de agua, generando H_2. El oxígeno abstraído, es posteriormente removido por CO para generar CO_2 y regenerar la vacancia de oxígeno [4, 12], lo que permite que continúe el ciclo catalítico. En el caso de la descomposición de N_2O, las vacancias de oxígeno en la interfase son también las responsables de abstraer el oxígeno de la molécula de N_2O para generar N_2. Posteriormente, dos átomos de oxígeno se recombinan para formar O_2 y regenerar las vacancias de oxígeno en la superficie [5].

Una de las desventajas del sistema CuO-CeO_2 es que, por lo general, tiene baja área y sufren sinterización a temperaturas altas [13]. Con el objetivo de aumentar la estabilidad térmica de este sistema, nuestro grupo ha explorado la posibilidad de soportar ambos óxidos sobre soportes tradicionales de alta área específica como sílice, alúmina y óxido de circonio. La ventaja adicional es que el catalizador adquiere las propiedades mecánicas del soporte.

Si bien el sistema Cu-CeO_2 y CuO/CeO_2 ha sido extensamente estudiado en la literatura, el incluir un nuevo componente como es el soporte, introduce una complejidad adicional, ya que la interacción entre CuO y CeO_2 dependerá de cómo se distribuyan estas especies sobre la superficie del soporte.

En esta presentación, se muestran los resultados obtenidos en los sistemas CuO y CeO_2 soportados por nuestro laboratorio. Los resultados incluyen el efecto del soporte (SiO_2,

Al_2O_3 y ZrO_2) [14], la relación entre Cu y Ce y la carga total de ambos metales [15], y el método de preparación tratamiento de calcinación [16, 17], sobre el tipo de especies formadas en la interfase $CuO\text{-}CeO_2$ y su relación con la actividad catalítica en estas tres reacciones. Se dará especial importancia a los resultados más recientes obtenidos sobre el método de preparación y la topografía de ambos óxidos sobre la superficie de sílice.

Bibliografía

1. W. Liu, M. Flytzani-Stephanopoulos, Total Oxidation of Carbon Monoxide and Methane over Transition Metal Fluorite Oxide Composite Catalysts: I. Catalyst Composition and Activity, Journal of Catalysis 153 (1995) 304-3016.
2. L. Kundakovic, M. Flytzani-Stephanopoulos, Reduction characteristics of copper oxide in cerium and zirconium oxide systems, Applied Catalysis A 171 (1998) 13-29.
3. L. Kundakovic, M. Flytzani-Stephanopoulos, Cu- and Ag-Modified Cerium Oxide Catalysts for Methane Oxidation, Journal of Catalysis 179 (1998) 203-221.
4. Y. Li, Q. Fu, M. Flytzani-Stephanopoulos, Low-temperature water-gas shift reaction over Cu- and Ni-loaded cerium oxide catalysts, Applied Catalysis B 27 (2000) 179-191.
5. A. Adamski, W. Zajac, F. Zasada, Z. Sojka, Copper ionic pairs as possible active sites in N_2O decomposition on CuOx/CeO2 catalysts, Catalysis Today 191 (2012) 129-133.
6. H. Zhou, Z. Huang, C. Sun, F. Qin, D. Xiong, W. Shen, H. Xu, Catalytic decomposition of N_2O over $Cu_xCe_{1-x}O_y$ mixed oxides, Applied Catalysis B 125 (2012) 492-498.
7. M. Zabilskiy, B. Erjavec, P. Djinovic, A. Pintar, Ordered mesoporous $CuO–CeO_2$ mixed oxides as an effective catalyst for N_2O decomposition, Chemical Engineering Journal 254 (2014) 153-162.
8. M. Zabilskiy, P. Djinovic, B. Erjavec, G. Drazic, A. Pintar, Small CuO clusters on CeO2 nanospheres as active species for catalytic N_2O decomposition, , Applied Catalysis B 163 (2015) 113-122.
9. A. Martinez-Arias, M. Fernández-García, O. Gálvez, J. Coronado, J. Anderson, J. Conesa, J. Soria, G. Munuera, Comparative Study on Redox Properties and Catalytic Behavior for CO Oxidation of CuO/CeO_2 and $CuO/ZrCeO_4$ Catalysts, Journal of Catalysis 195 (2000) 207-216.
10. W. Wang, P. Du, S. Zou, H. He, R Wang, Z. Jin, S. Shi, Y. Huang, R. Si, Q. Song, C. Jia, C. Yan, Highly Dispersed Copper Oxide Clusters as Active Species in Copper-Ceria Catalyst for Preferential Oxidation of Carbon Monoxide, ACS Catalysis 5 (2015) 2088-2099.
11. J. Elias, N. Artrith, M. Bugnet, L. Giordano, G. Botton, A. Kolpak, Y. Shao-Horn, Elucidating the Nature of the Active Phase in Copper/Ceria Catalysts for CO Oxidation, ACS Catalysis 6 (2016) 1675-1679.
12. X. Wang, J. Rodriguez, J. Hanson, D. Gamarra, A. Martinez-Arias, M. Fernandez-Garcia, In Situ Studies of the Active Sites for the Water Gas Shift Reaction over $Cu–CeO_2$ Catalysts: Complex Interaction between Metallic Copper and Oxygen Vacancies of Ceria, J. Phys. Chem. B 110 (2006) 428-434.
13. P. Djinovic, J. Levec, A. Pintar, Effect of structural and acidity/basicity changes of $CuO–CeO_2$ catalysts on their activity for water–gas shift reaction, Catalysis Today 138 (2008) 222-227.
14. G. Aguila, F. Gracia, P. Araya, CuO and CeO_2 catalysts supported on Al_2O_3, ZrO_2, and SiO_2 in the oxidation of CO at low temperature, Applied Catalysis A 343 (2008) 16-24
15. J. Astudillo, G. Aguila, F. Díaz, S. Guerrero, P. Araya, Study of $CuO–CeO_2$ catalysts supported on SiO_2 on the low-temperature oxidation of CO, Applied Catalysis A 381 (2010) 169-176.
16. G. Aguila, S. Guerrero, P. Araya, Effect of the preparation method and calcination temperature on the oxidation activity of CO at low temperature on $CuO–CeO_2/SiO_2$ catalysts, Applied Catalysis A 462 (2013) 56-63.
17. P. Alvarez, G. Aguila, S. Guerrero, P. Araya, Thermal stability of the Cu-CeO2 interface on silica and alumina, and its relation with activity in the oxidation reaction of CO and the decomposition of N_2O, Journal of Chilean Chemical Society 63 (2018) 4032-4038.

OBTENCIÓN DE PRODUCTOS QUÍMICOS A PARTIR DE LA HIDROGENÓLISIS DE GLICEROL. EFECTO DE LA MODIFICACIÓN DEL SOPORTE Y FASE ACTIVA"

J. Gajardo[1], R. García[1], H.D. Mansilla[1], A. Karelovic[2,3], J. L. G. Fierro[4], J. N. Díaz de León[5], I. T. Ghampson[6], E. Blanco[7], N. Escalona[2,7,8], C. Sepúlveda[1,2]*

[1] *Universidad de Concepción, Facultad de Ciencias Químicas, Edmundo Larenas 129, Casilla 160C, Chile*
[2] *Millenium Nuclei on Catalytic Processes towards Sustainable Chemistry (CSC)*
[3]*Laboratorio de carbones y Catálisis (CarboCat), Departamento de Ingenieria Química, Facultad de Ingeniería, Universidad de Concepción*
[4]*Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC, Cantoblanco, 28049 Madrid, Spain.*
[5]*Universidad Nacional Autónoma de México, Centro de Nanociencias y Nanotecnología, Km. 107 Carretera Tijuana-Ensenada 22810, Ensenada, B.C. México*
[6]*Department of Chemical System Engineering, The University of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8656, Japan*
[7]*Departamento de Ingeniería Química y Bioprocesos, Escuela de Ingeniería, Pontificia Universidad Católica de Chile, Avenida Vicuña Mackenna 4860, Macul, Santiago, Chile.*
[8]*Facultad de Química, Pontificia Universidad Católica de Chile.*

Palabras clave: WO_3, efecto sinérgico, sitios ácidos, 1.3-PDO

INTRODUCCIÓN

Debido al crecimiento en el consumo de biodiesel durante la última década, se ha producido una gran acumulación de glicerol, disminuyendo la rentabilidad de las plantas de producción de biodiesel. Por lo anterior, diversos estudios se han centrado en encontrar nuevas aplicaciones para el glicerol utilizando diferentes reacciones [1-3]. En particular, la hidrogenólisis catalítica del glicerol es una de las rutas más atractivas debido a la alta proporción O/C de glicerol. [4-6]. Propanodioles (1,2-PDO and 1,3-PDO) son los productos más deseados de esta reacción, ya que pueden aplicarse como precursores para diversos productos que tradicionalmente se producen a partir de derivados del petróleo. De hecho, el 1,3-PDO es el más valioso de estos dioles porque se utiliza en la producción de polímeros a los que confiere propiedades únicas. [5-8]. Sin embargo, la mayoría de los sistemas catalíticos dan 1,2-PDO como producto primario. Por lo tanto, la producción de 1,3-PDO presenta un desafío significativo. [8, 9] Los catalizadores metálicos dispersados en soportes ácidos o básicos han recibido la mayor atención porque se ha encontrado que son los más activos debido a su capacidad para activar hidrógeno y glicerol. [8]. Se ha demostrado que los catalizadores a base de cobre son particularmente selectivos para la escisión de los enlaces C-O [10-12]. Además, otros estudios han corroborado que los catalizadores basados en especies de WO_3 mostraron una mejor selectividad hacia el 1,3-PDO [7, 13, 14]. En el presente trabajo, se estudiará el efecto de la incorporación de especies de óxido de tungsteno sobre el rendimiento catalítico y la selectividad de los catalizadores de Cu/γ-Al_2O_3 para la hidrogenólisis del glicerol.

METODOLOGÍA: Los catalizadores de Cu/WO_3-Al_2O_3 con 5 % m/m de Cu se prepararon mediante impregnación húmeda sobre soportes de WO_3(x)-Al_2O_3 (x = 5, 8, 10, 12 y 14% m/m de WO_3). Las reacciones se llevarona cabo en un reactor batch a 220 ° C y 5 MPa de H_2, con 60 mL de una disolución acuosa de glicerol (80 % m/m) y 500 mg de catalizador reducido. Las muestras fueron analizadas en función del tiempo en un cromatógrafo de gases Perkin Elmer XL Autosystem con detector FID y columna capilar (Nukol: 30 m × 0.53 nm × 0.5 μm). Los catalizadores se caracterizaron por Difracción de rayos X (DRX), adsorción de N_2 a 77 K, Reducción térmica programada (TPR), titulación de N_2O, Reflectancia difusa (UV-DRS), desorción térmica de NH3 (TPD-NH_3), reacción de la superficie programada por temperatura de metanol adsorbido (TPReac), Espectroscopía Raman y Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X(XPS).

DISCUSIÓN Y RESULTADOS Los resultados mostraron que la adición de WO_3 a catalizadores de Cu/γ-Al_2O_3 modificó la ruta de transformación y en consecuencia, la selectividad en la reacción de hidrogenólisis del glicerol. El efecto principal de la adición de WO_3 está relacionado con la naturaleza de los sitios ácidos en la superficie de los catalizadores, como se demuestra por TPReac de metanol. Los resultados de la espectroscopia Raman indicaron que estos cambios en las propiedades ácidas están relacionados con la formación de especies de WOx de coordinación tetrahédricas y octahédricas (W=O y O=W=O) en la superficie de los catalizadores. La cantidad de estas especies aumentó con el contenido de WO_3 hasta un 10% m/m, y se correlaciona con la tendencia de la acidez. Por otro lado, las mediciones de titulación de N_2O mostraron que la dispersión de Cu aumentó con la adición de WO3 hasta un 10% m/m, lo cual está de acuerdo con el porcentaje de reducibilidad estimado a partir del análisis de TPR. Sin embargo, las mediciones de XPS de catalizadores post-reacción indicaron una cantidad similar de especies de Cu en la superficie de los catalizadores, lo que sugiere que los cambios en la actividad catalítica y la selectividad por la adición de WO_3 a los catalizadores de Cu/γ-Al_2O_3 no está atribuido exclusivamente a los sitios activos metálicos en superficie, sino a un efecto sinérgico entre sitios ácidos y metálicos. En base a estos resultados, se propone que la hidrogenólisis del glicerol se produce por adsorción del glicerol sobre las especies de WO3, a través del grupo OH- terminal para formar 3-hidroxipropanal, mientras que al mismo tiempo el H_2 se adsorbe disociativamente sobre sitios activos de Cu, formando especies de H^+ e H^-. Las especies de hidruros formadas posteriormente atacan la posición 3 del intermedio rompiendo el enlace C-O para formar 1,3-PDO. Por lo tanto, la adición de WO_3 en los catalizadores de Cu/γ-Al_2O_3 modificó el mecanismo de la reacción, mejorando la formación de 1,3-PDO, a través de cambios en la naturaleza de los sitios ácidos y la interacción de especies de Cu y WOx en la superficie de los catalizadores.

AGRADECIMIENTOS Proyecto Núcleo Milenio en Procesos Catalíticos hacia la Química Sustentable, (CSC), Fondecyt iniciación 11130376, FONDEQUIP EQM120096 and FONDEQUIP EQM150103 grants.

REFERENCIAS

[1] Q. He, J. McNutt, J. Yang, Utilization of the residual glycerol from biodiesel production for renewable energy generation, 2017.
[2] W. Khanday, P. Okoye, B. Hameed, Biodiesel byproduct glycerol upgrading to glycerol carbonate over lithium–oil palm ash zeolite, 2017.
[3] A. Behr, J. Eilting, K. Irawadi, J. Leschinski, F. Lindner, Green Chem. 10 (2008) 13-30.
[4] V.E. S., L.A. A., Wiley Interdisciplinary Reviews: Energy and Environment 4 (2015) 486-520.
[5] Y. Nakagawa, K. Tomishige, Catalysis Science & Technology 1 (2011) 179-190.
[6] C.-H. Zhou, J.N. Beltramini, Y.-X. Fan, G.Q. Lu, Chem. Soc. Rev. 37 (2008) 527-549.
[7] Y. Nakagawa, M. Tamura, K. Tomishige, Journal of Materials Chemistry A 2 (2014) 6688-6702.
[8] Y. Wang, J. Zhou, X. Guo, RSC Advances 5 (2015) 74611-74628.
[9] D. Sun, Y. Yamada, S. Sato, W. Ueda, Appl. Catal., B 193 (2016) 75-92.
[10] F. Vila, M. López Granados, M. Ojeda, J.L.G. Fierro, R. Mariscal, Catal. Today 187 (2012) 122-128.
[11] A. Bienholz, H. Hofmann, P. Claus, Appl. Catal., A 391 (2011) 153-157.
[12] L. Guo, J. Zhou, J. Mao, X. Guo, S. Zhang, Appl. Catal., A 367 (2009) 93-98.
[13] Y. Nakagawa, Y. Shinmi, S. Koso, K. Tomishige, J. Catal. 272 (2010) 191-194.
[14] S. García-Fernández, I. Gandarias, J. Requies, F. Soulimani, P.L. Arias, B.M. Weckhuysen, Appl. Catal., B 204 (2017) 260-272.

Resumen Curriculum vitae

Nombre Completo:	Catherine Valeria Sepúlveda Muñoz
Jerarquía (U. Co):	Profesor Asistente A-10
Facultad:	Ciencias Químicas
Departamento (U. Co):	Fisicoquímica
Grado Académico:	Doctor en ciencias con mención en Química

Estudios:

Pregrado: Profesor en ciencias naturales y Química, 2007
Postgrado: Doctor en ciencias c/m en Química, 2012
Postdoctorado: Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, Madrid, España y Forest bioproducts research institut (FBRI), University of Maine, Maine, Estados Unidos, 2014

Proyectos:

4 proyecto Fondecyt, uno de investigadora principal

Investigadora asociada de Proyecto Milenio en Ejecución

Publicaciones:

- 25 publiaciones ISI, 2 Publicaciones scielo
- Índice de impacto acumulado últimos cinco años: 75.89
- Factor H: 12

Dirección de tesis

- ✓ 10 tesis Licenciatura en Química finalizadas
- ✓ 1 tesis de magister en Química finalizada
- ✓ 1 tesis de Magister en ejecución
- ✓ 2 tesis de Doctorado (en química e ingeniería de materiales) en ejecución
- ✓ 1 tesis de Licenciatura en Química en Ejecución
- ✓ **Resumen: 4 tesis de Postgrado y 11 tesis de pregrado**

Línea de investigación

Línea de investigación: Catálisis heterogénea, transformación de Biomasa y Catálisis ambiental

Reacciones estudiadas: HDO de guaiacol, HDS de moléculas modelo azufradas, Hidrogenólisis de glicerol, conversión de ácido levulínico

Catalizadores: sulfuros, óxidos, catalizadores reducidos.

AMINACIÓN DIRECTA DE 5-HIDROXIMETILFURFURAL SOBRE CATALIZADORES DE IRIDIO

Karen Morales, Patricio Morales, Jerson Aburto, Ricardo Chimentón, Doris Ruiz
Departamento de Fisicoquímica, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad de Concepción, Concepción, Chile.
doruiz@udec.cl

INTRODUCCIÓN

La síntesis de aminas es de gran importancia para la industria química debido a su uso como intermediarios en una gran variedad de aplicaciones incluyendo el área farmacéutica y de agricultura[1]. Es así como este trabajo propone por primera vez el estudio de la valorización de 5-hidroximetilfurfural (HMF) mediante reacciones de aminación en ambiente reductor (aminación reductiva) utilizando catalizadores heterogéneos de iridio y NH_3 como fuente directa de nitrógeno[2]. Esta línea de investigación es escasamente estudiada, más aún en valorización de residuos de biomasa y resulta además muy interesante desde el punto de vista económico y ambiental. Es así como este trabajo estudió el efecto del soporte catalítico en la aminación reductiva de HMF como plataforma para la síntesis de productos químicos finos y combustibles líquidos. La actividad catalítica se relacionó directamente con las propiedades físico-químicas de los catalizadores determinadas por TEM, SEM, TPR, DTP-NH_3, DRX, fisisorción de N_2 a 77 K.

METODOLOGÍA:

La obtención de catalizadores 1.5%Ir/soporte se realizó mediante la síntesis de nanopartículas *(in situ)* con H_2 durante la impregnación húmeda del precursor $Ir(acac)_3$ sobre Al_2O_3, C_{act} y TiO_2, todos soportes de origen comercial. La síntesis se llevó a cabo en un reactor *batch* de alta presión recubierto de vidrio con 80 mL de THF, 10 bar de H_2 y en agitación constante a 1000 rpm. El precursor de iridio disuelto en THF se agitó durante 22 h y posteriormente se agregó el soporte seco y tamizado. Esta mezcla se agitó durante 22 h a 50 ºC. El disolvente finalmente se extrajo al vacio por calentamiento a 40 °C.

La activación de catalizadores se realizó por calentamiento a 10 °C min^{-1} en H_2 a 30 mL min^{-1} y se mantuvo por 1 h a la temperatura determinada por TPR. Finalmente la muestra se enfrió hasta temperatura ambiente en flujo de He de 15 mL min^{-1}. La aminación se realizó en condiciones de 70 °C, 50 mL de THF, 800 rpm, 4 bar de NH_3, 2 bar de H_2 y utilizando una relación molar HMF/Ir=100. El análisis de reacciones se realizó en un GC clarus 680.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN:

En la Tabla 1 se pueden observar que los resultados indican diferencias importantes en las propiedades de los catalizadores. Por fisisorción de N_2 a 77 K se obtuvo isotermas con histéresis de tipo IV para Ir soportado en TiO_2 y Al_2O_3 y tipo I para 1.5%Ir/C_{act}, este último relacionado con la elevada superficie específica por contribución de microporosidad. Según el análisis TPR las temperaturas varían en un rango de 460 a 680 °C de acuerdo a la reducibilidad e interacción metal-soporte. Del análisis de DRX fue posible identificar fases cristalinas de los soportes Al_2O_3 y TiO_2, pero en el caso de Ir se comprobó un bajo contenido metálico y bajo diámetro de partícula debido a que no fue posible caracterizar el metal. Por último, la acidez de las muestra medidas a través de DTP-NH_3 determinó que la

acidez total es mayor para el catalizador soportado en C_{act}>Al_2O_3>TiO_2. La actividad catalítica se relaciona directamente con esta última propiedad.

Tabla 1: Propiedades físico químicas de catalizadores y actividad catalítica en la aminación de HMF.

Catalizador	S_{BET} [m^2g^{-1}]	Vp [a] [cm^3g^{-1}]	dp [a] [nm]	T_{red} [b] [°C]	d_{TEM} [c] [nm]	D_{TEM} [d] [%]	DTP_{NH3} [e] [mmol g^{-1}]	X [f] [%]	k [g] [min^{-1}]
1,5% Ir/TiO_2	46	0,13	12,27	680	1,6	57	2,07	51	0,0226
1,5% Ir/Al_2O_3	79	0,18	7,93	530	1,4	64	2,69	77	0,0558
1,5% Ir/C_{act}	794	0,28	5,38	460	1,9	49	5,59	85	0,0603

[a] Volumen y diámetro de poro obtenido por fisisorción de N_2, [b] temperatura de reducción obtenida por TPR. [c] diámetro metálico por TEM, [d] dispersión metálica por TEM, [e] Cantidad total de NH_3 adsorbido por DTP-NH_3, [f] conversión a los 30 min de reacción, [g] pseudoconstante calculada hasta 30 min de reacción.

La actividad catalítica en la aminación directa de HMF determinada a través de la conversión y la pseudoconstante de primer orden (Tabla 1) indican un máximo para el catalizador 1,5% Ir/C_{act} disminuyendo a 1,5% Ir/Al_2O_3 > 1,5% Ir/TiO_2 (Figuras 1 y 2). Estos resultados se relacionan estrechamente con la acidez total de los sólidos determinadas por DTP-NH_3. En el caso de 1,5% Ir/C_{act}, la acidez proporcionada por el soporte modificado con grupos superficiales que contribuyen en acidez permiten obtener conversiones de 85% a los 30 min de reacción y k cinética de primer orden de 0.0603 min^{-1}.

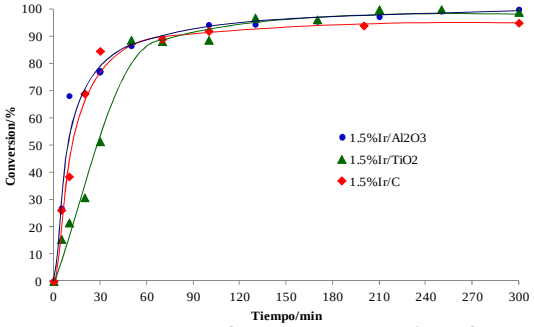


Figura 1. Conversión de HMF en función del tiempo con catalizadores de Iridio.

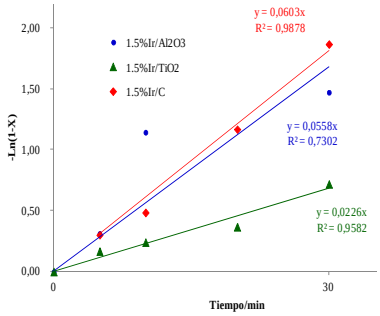


Figura 2. Cinética de primer orden para la aminación de HMF con 1.5%Ir/Soporte.

CONCLUSIONES:

El método de síntesis de los catalizadores permitió obtener bajos diámetros de partícula con alta dispersión metálica activos en la aminación reductiva de HMF. Si bien estas propiedades son importantes en la actividad de los catalizadores, la acidez total pareciera jugar un rol primordial en la activación del amoniaco que permite obtener compuestos aminados desde el HMF.

AGRADECIMIENTOS: Proyecto FONDECYT 1161660 y a la División de Catálisis y Adsorción de la SChQ.

REFERENCIAS:

1- D. Ruiz, A. Aho, T. Saloranta, K. Eränen, J. Wärnå, R. Leino, D. Yu. Murzin, Chem. Eng. J. 307 (2017) 739-749.
2- D. Ruiz, A. Aho, P. Maki-Arvela, N. Kumar, H. Oliva, D. Yu. Murzin. Industrial & Engineering Chemistry Research. 56 (2017) 12878-12887.

ESTUDIO DE LA CARGA DE Fe Y LA TEMPERATURA DE TRATAMIENTO DE CATALIZADORES Fe_2O_3/Al_2O_3 EN LA DESCOMPOSICIÓN DE N_2O

Sichem Guerrero [a], Rene Rojas [b], Paulo Araya [c], Gonzalo Aguila [d,†]

a Green Technology Research Group, Facultad de Ingeniería y Ciencias Aplicadas, Universidad de los Andes, Monseñor Álvaro del Portillo 12455, Las Condes, Santiago, Chile
b Facultad de Química, Pontificia Universidad Católica de Chile, Vicuña Mackenna 4860, Santiago, Chile
c Departamento de Ingeniería Química y Biotecnología, Universidad de Chile, Casilla 2777, Santiago, Chile
d Departamento de Ciencias de la Ingeniería, Facultad de Ingeniería, Universidad Andres Bello, 8031015,Chile

INTRODUCCIÓN

Se estudiaron catalizadores de Fe_2O_3/Al_2O_3 preparados por impregnación húmeda, con diferentes cargas de Fe y temperaturas de calcinación (650 y 900 °C), en la reacción de descomposición directa de N_2O, que representa uno de los principales gases de efecto invernadero (300 veces superior a CO_2) [1]. Este gas es producido en grandes cantidades en plantas de producción de ácido nítrico. Existen dos opciones para la ubicación del catalizador para la descomposición de N_2O: i) Gas de Proceso, ubicándose bajo la malla de Pt del quemador de amoníaco, con temperatura operacional de 850 °C; y ii) Gas de Escape, ubicándose al final del proceso, con temperatura operacional de 600 °C [2]. Este trabajo se enfoca en la búsqueda de un catalizador para la opción de Gas de Proceso, donde se utiliza comercialmente Fe_2O_3-Al_2O_3 preparado por coprecipitación [3]. El objetivo de este estudio es demostrar que con un método más simple (impregnación húmeda) se pueden preparar catalizadores Fe_2O_3/Al_2O_3 activos en la descomposición de N_2O en ambas opciones, con mayor área específica respecto a los preparados por coprecipitación, permitiendo así una mejor dispersión de especies de Fe_2O_3 sobre el soporte Al_2O_3.

METODOLOGÍA

Los catalizadores fueron preparados por impregnación húmeda del soporte γ-Al_2O_3 (Sigma-Aldrich) con una solución acuosa de nitrato de hierro(III) (Merck, p.a.) para obtener diferentes cargas de Fe entre 10 y 50 % (p/p) con respecto a la masa de soporte. Las muestras se secaron a 105 °C por 12 horas y luego calcinadas a 650 °C por 3 horas en horno mufla. Una parte de estos catalizadores, ya calcinados a 650 °C, fueron calcinados a 900 °C por 3 horas, para simular el efecto térmico de la opción Gas de Proceso. En la nomenclatura “CAT X-Fe-Y”, X indica la carga de Fe, e Y indica la temperatura de calcinación. Se realizó caracterización por adsorción de N_2 (área BET), difracción de rayos X (XRD), espectroscopía ultravioleta visible (UV-DRS), y reducción por temperatura programada con hidrógeno (TPR). La reacción de descomposición de N_2O se llevó a cabo en un reactor tubular de lecho fijo, con un flujo de 5.000 ppm de N_2O balanceado en He, flujo total de 100 mL/min, cargando 0,35 g de catalizador, temperatura de reacción entre 400 y 650 °C, y tomando muestras cada 25 °C analizadas en un equipo GC equipado con columna HAYASEP D y detector TCD para determinar la concentración de N_2O.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados mostraron que existe un efecto de la carga de Fe en la actividad catalítica de Fe_2O_3/Al_2O_3 en la descomposición de N_2O. Este efecto se da en las dos temperaturas de calcinación (650 y 900 °C), encontrándose un óptimo de carga de Fe para cada una (Figura 1(A)). En el caso de la calcinación a 650 °C, el catalizador con mayor actividad es CAT 20-Fe-650, mientras que a la calcinación de 900 °C el mejor catalizador

es CAT 50-Fe-900. De acuerdo a las caracterizaciones realizadas, estos resultados de actividad en la descomposición de N_2O se deberían a que la carga de Fe y la temperatura de calcinación tienen un efecto conjunto en la formación de distintas especies de Fe_2O_3 sobre el soporte. En específico, la obtención de mayores áreas específicas permite la formación de especies de Fe_2O_3 altamente dispersas (especies Fe^{3+} aisladas) que serían las más activas en esta reacción, en comparación a las áreas de catalizadores preparados por coprecipitación (49 y 8 m^2/g para calcinación a 650 y 900 °C, respectivamente). Por el contrario, menores áreas específicas del catalizador promueven la formación de especies Fe_2O_3 bulk (aglomeradas), que presentan menor actividad. Lo anterior se puede observar en todas las caracterizaciones, en específico en las curvas TPR (Figura 1(B)), donde se incluyen las áreas específicas BET de cada uno de los catalizadores.

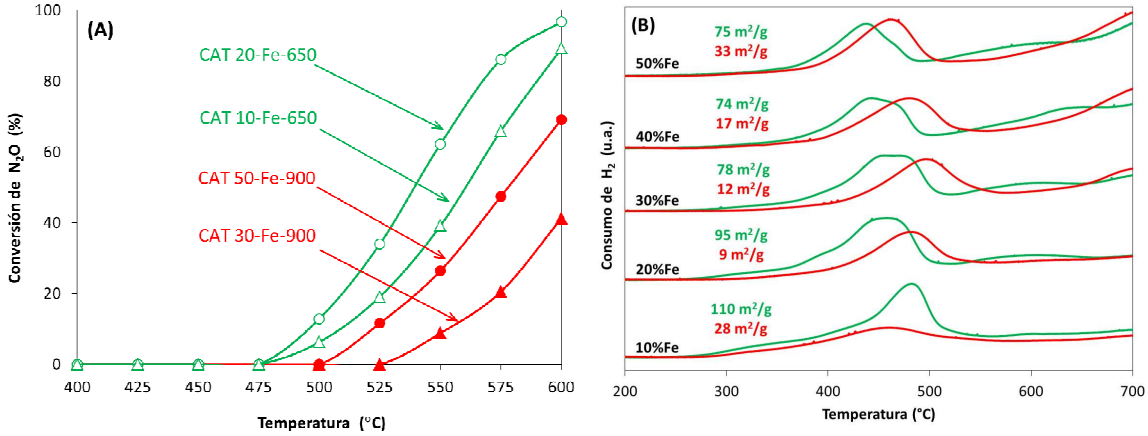


Figura 1. (A) Curvas de conversión de N_2O de catalizadores Fe_2O_3/Al_2O_3. Los catalizadores se indican en la misma figura: Color verde = calcinación a 650 °C; Color rojo = calcinación a 900 °C. (B) Curvas TPR con H_2 de catalizadores Fe_2O_3/Al_2O_3 con diferentes cargas de Fe y temperaturas de calcinación. Las cargas se indican en la misma figura. Curvas verdes = calcinación a 650 °C; Curvas rojas = calcinación a 900 °C. Se incluyen también las áreas BET de cada catalizador.

CONCLUSIONES

Este trabajo demostró que catalizadores Fe_2O_3/Al_2O_3 preparados por impregnación son activos en ambas opciones para la descomposición de N2O (Gas de Escape a 650 °C, y Gas de Proceso a 900 °C). El efecto de la carga y la temperatura de calcinación producen en conjunto la formación de distintas especies Fe_2O_3 sobre el soporte, siendo las más activas las especies Fe_2O_3 altamente dispersas.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo fue financiado gracias a los fondos de los proyectos ICM-Minecon NC 120082 y Fondecyt Regular 1161227 (CONICYT).

REFERENCIAS

1. G. Centi, S. Perathoner, F. Vanazza, M. Marella, M. Tomaselli, M. Mantegazza, Adv. Environ. Res. 4 (2000) 325-338.
2. M. Hevia, J. Pérez-Ramírez, Applied Catalysis B 77 (2008) 248-254.
3. G. Giecko, T. Borowiecki, W. Gac, J. Kruk, Catalysis Today 137 (2008) 403-409.

PIRÓLISIS CATALITICA DE BIOMASA: INFLUENCIA DE LAS CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DE LA ZEOLITA NATURAL

Autores: S. Alejandro-Martín[a], C. Cerda-Barrera[b],
A. Montecinos Acaricia[a], Hatier Díaz Pérez[b]
[a] Nanomateriales y Catalizadores para Procesos Sustentables (NanoCat*p*PS), DIMAD, UBB, Concepción, Chile.
[b] Departamento de Procesos Industriales, Universidad Católica de Temuco, Temuco, Chile.

INTRODUCCIÓN

Como consecuencia del crecimiento económico de la población y la reducción de las reservas de los combustibles fósiles, se desarrollan actualmente nuevos combustibles alternativos, destacándose los bio-oils obtenidos de la pirólisis catalítica de residuos lignocelulósicos como potenciales sustitutos del petróleo. En la pirólisis catalítica se utilizan principalmente zeolitas sintéticas para el mejoramiento de la calidad de los bio-oils. Los sitios ácidos de las zeolitas sintéticas incrementan la composición de compuestos químicos deseables (fenoles, furanos e hidrocarburos) y reducen los indeseados (ácidos carboxílicos). Sin embargo, el alto costo de estas zeolitas es una limitante, por lo que se ha investigado el potencial uso de zeolitas naturales en estos procesos. Teniendo en cuenta lo anterior, el objetivo principal de este trabajo es analizar la influencia de los sitios ácidos de las muestras de zeolita natural en la composición química y la estabilidad de los bio-oils, generados a partir de la pirólisis lenta de roble Chileno.

METODOLOGÍA:

Las muestras de biomasa (d_p<2 mm) fueron caracterizadas por los siguientes métodos: UNE-EN 14774, UNE-EN 14775, UNE-EN 14918, UNE-EN 15104 y ASTM D 3172-73(84). Se utilizaron dos muestras (ZN y NHZ1) de zeolita, la muestra NHZ1 fue obtenida por intercambio iónico con $(NH_4)_2SO_4$ a partir de ZN, según procedimiento reportado [1]. Las muestras de zeolita se caracterizaron por absorción de nitrógeno a 77K, XRD, XRF y adsorción de piridina seguido con seguimiento por DRIFT [2]. Los experimentos de pirólisis (a 623 K) se realizaron en un reactor de vidrio cilíndrico utilizando 9 gr de biomasa, obteniendo bio-oil por condensación de vapores a 243K. Las fracciones (carbón y bio-oil) se cuantificaron gravimétricamente y la fracción gaseosa por diferencia. Para identificar especies químicas en las muestras de bio-oil, se realizó un fraccionamiento con solventes (hexano, ciclohexano, dietil éter, diclorometano, acetato de etilo, acetona y acetonitrilo), diluyendo las muestras en una relación de 1/1000. Las muestras diluidas se analizaron mediante cromatografía de gases/espectrometría de masas (GC/MS).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN:

Los resultados de caracterización de las muestras de zeolita se muestran en la tabla 1.

Tabla 1: Caracterización físico-química de muestras de zeolita natural y modificada

	S [m^2/g]	SiO_2[a]	Al_2O_3[a]	Na_2O[a]	CaO[a]	K_2O[a]	MgO[a]	Si/Al
ZN	168.17	71.61	15.18	2.00	3.43	2.03	0.74	4.71
NHZ1	228.21	74.39	15.42	0.83	2.16	1.99	0.61	4.82

[a]by X-ray fluorescence (% w/w)

La técnica DRIFT permitió la identificación de los sitios ácidos en las muestras ZN y NHZ1. La piridina adsorbida en los sitios ácidos de Brønsted (BAS) y Lewis (LAS), fue confirmada por los picos registrados cerca de 1540 y 1450 cm^{-1}, respectivamente (Ver Figura 1). Se confirmó una mayor presencia de BAS en la muestra NHZ1, lo que contribuyó directamente a los cambios en la composición química del bio-oil obtenido utilizando la misma.

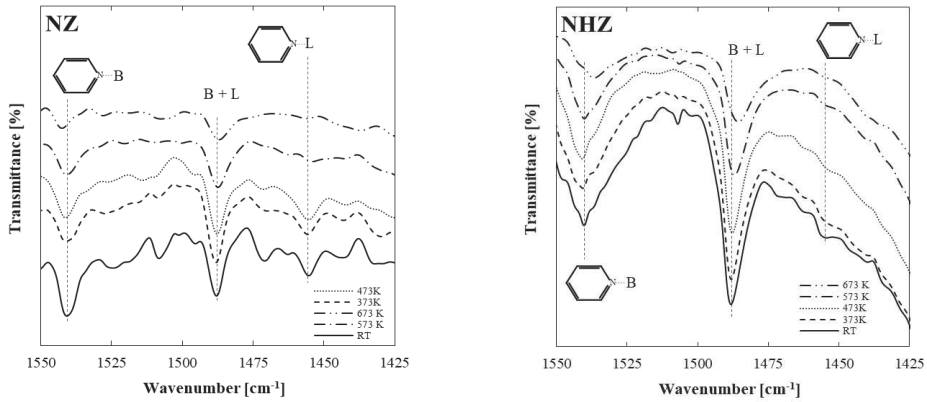


Figura 1. Espectros DRIFT de piridina adsorbida en muestras de zeolita natural y modificada.

Los resultados obtenidos por GC/MS, mostraron la composición (por familias de compuestos) del bio-oil obtenido utilizando las muestras ZN y NHZ1. Según se observa en la Figura 2, la contribución de los BAS de la muestra NHZ1 pudiera ser asociada al incremento de la composición de aromáticos, hidrocarburos y esteres en el bio-oil, utilizando NHZ1 como catalizador. El rol de los BAS en reacciones de craqueo, dimerización, deshidrogenación y formación de compuestos cíclicos, ha sido reportado previamente [3,4].

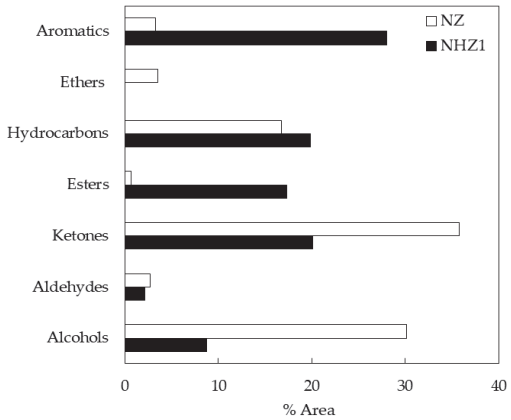


Figura 2. Principales familias de compuestos identificadas en muestras de bio-oil.

CONCLUSIONES:

Los sitios ácidos de Brønsted de las muestras de zeolita natural y modificada tienen un papel fundamental en la pirólisis catalítica del roble, aumentando el rendimiento de bio-oil, así como la composición de hidrocarburos, alcoholes y aldehídos. Las zeolitas naturales chilenas pueden ser consideradas como catalizadores alternativos en el mejoramiento de la estabilidad del bio-oil, considerando su contribución a la viscosidad y composición química de las muestras obtenidas en este trabajo.

AGRADECIMIENTOS: Los autores agradecen el apoyo financiero del Proyecto FONDECYT 11140781 y del grupo NanoCat*p*PS, de la Universidad del Bío-Bío, Chile.

REFERENCIAS:

[1] H. Valdés, S. Alejandro, C.A. Zaror, J. Hazard. Mater. (2012) 227–228.
[2] S. Alejandro-Martín, C. Cerda-Barrera, A. Montecinos, Catalysts. 7 (2017) 356.
[3] A. Aho *et al*., Process Saf. Environ. Prot. 85 (2007) 473–480.
[4] M.S. Zanuttini, C.D. Lago, C.A. Querini, M.A. Peralta, Catal. Today. 213 (2013) 9–17.

UTILIZACIÓN DE POTASIO PARA REGULAR LA OXIDACIÓN DE NAFTALENO Y CO DURANTE LA REDUCCIÓN DE NO EN EXCESO DE OXÍGENO SOBRE $Cu/Ce/TiO_2$-SiO_2

Camila Morales [a,d], Naima López [a,d], Gonzalo Aguila [b], Paulo Araya [c], Sichem Guerrero [a,†]

a Green Technology Research Group, Facultad de Ingeniería y Ciencias Aplicadas, Universidad de los Andes, Monseñor Álvaro del Portillo 12455, Las Condes, Santiago, Chile

b Departamento de Ciencias de la Ingeniería, Facultad de Ingeniería, Universidad Andres Bello, 8031015,Chile

c Departamento de Ingeniería Química y Biotecnología, Universidad de Chile, Casilla 2777, Santiago, Chile

d Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad de Chile, Casilla 653, Santiago,Chile

INTRODUCCIÓN

Este trabajo selecciona los compuestos contaminantes gaseosos más relevantes de la combustión de biomasa como CO, NO y naftaleno, siendo este último una molécula prueba representante de la amplia gama de COVs y HAPs generados en la combustión. La reducción de NO con CO y naftaleno (Nf), en presencia de oxígeno, se investigó usando un soporte de TiO_2-SiO_2 impregnado con cobre y potasio. Se determinó que la presencia de potasio disminuye la capacidaddel cobre para oxidar CO y Nf, de forma que ambos pueden actuar como agentes reductores de NO en presencia de un exceso de oxígeno. El catalizador $Cu/Ce/TiO_2$-SiO_2 (sin K) mostró 100% de conversión de CO a 290 ^oC, 95% de conversión de Nf por encima de los 300 ^oC, y una conversión casi nula de NO sobre los 200 ^oC. Por otra parte, el catalizador $K/Cu/Ce/TiO_2$-SiO_2 mostró 100% de conversión de CO a 320 ^oC, 100% de conversión de Nf a 400 ^oC y un máximo de 90% de conversión de NO a 350 ^oC.

METODOLOGÍA

El soporte correspondió a una mezcla física de 5% de TiO_2 (Sigma Aldrich, anatasa <25nm) y 95% de SiO_2 (Sigma Aldrich, <5-15nm), la cual fue luego impregnada con 8% de Ce usando nitrato de cerio hexahidratado (Sigma-Aldrich). El soporte calcinado a 500 ^oC fue luego impregnado con 2.5% Cu usando nitrato de cobre (II) (Sigma-Aldrich) y vuelto a calcinar a la misma temperatura. Una parte de este último fue luego impregnado con 5% de potasio. El catalizador final se calcinó a 500ºC durante 3 horas en una mufla. La actividad de los catalizadores se determinó en un reactor de cuarzo flujo pistón de 1 cm de diámetro interno. Antes de la reacción el catalizador se redujo a 500 °C durante 1 hora en un flujo de 10 cc/min de 5% H_2/Ar. La mezcla gaseosa de reacción consistió en 1% de CO, 500 ppm de NO, 500 ppm de naftaleno, 10% de O_2, equilibrado en He, con flujo total de 50 cc/min. El efluente se dirigió a un espectrómetro infrarrojo (IRPrestige-21, Shimadzu) equipado con una celda de gases de 2,4 m de longitud equivalente (Pike). También se usó un cromatógrafo (Serie 580, Gow-Mac) equipado con un tamiz molecular 60/80 5A (Supelco) y un espectrómetro de masas (Omnistar, Pffeifer). Un conjunto de técnicas de caracterización tales como espectroscopía infrarroja, espectroscopía Raman, mediciones de área de superficie BET, reducción programada de temperatura con hidrógeno, difracción de rayos X, entre otros, se han aplicado para dilucidar los diferentes fenómenos superficiales que ocurren en estos catalizadores.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados de actividad en la reducción de NO con CO y naftaleno, en presencia de oxígeno, se muestran en la Figura 1 en el rango de 100-500 ^oC. Notar que las conversiones por debajo de 200 ^oC mas bien corresponden a la adsorción física de naftaleno

y NO en la superficie de los catalizadores, la cual decrece a medida que aumenta la temperatura. Se puede observar en la Figura 1A que el catalizador Cu/Ce/TiO_2-SiO_2 logra una conversión total de CO a los 290 ^oC, mientras que la conversión de naftaleno llega a un 95% de conversión a los 300 ^oC y se mantiene en ese nivel para mayores temperaturas. Además, el catalizar Cu/Ce/TiO_2-SiO_2 muestra una conversión despreciable de NO sobre los 200 ^oC. Por otra parte, el catalizador K/Cu/Ce/TiO_2-SiO_2, Figura 1B, logró una conversión total de CO a los 320 ^oC y también una conversión total de naftaleno a los 400 ^oC. En este caso, la adición de potasio logra que el catalizador K/Cu/Ce/TiO_2-SiO_2 alcance un máximo de 90% de conversión de NO a los 350 ^oC, para luego decaer a temperaturas más altas. Los resultados preliminares sugieren que la inclusión del potasio, siendo un átomo electropositivo, altera el entorno electrónico de los átomos de oxígeno de la superficie, lo que a su vez afecta los ciclos redox de las especies de cobre activas. Experimentos de reducción programada de temperatura con H_2 en los catalizadores evidencian un fuerte cambio en la localización de los perfiles de reducción para el catalizador que contiene potasio, lo cual es consistente con una mayor interacción de átomos de oxígeno superficiales con la fase de cobre, siendo esta última más difícil de reducir [1,2].

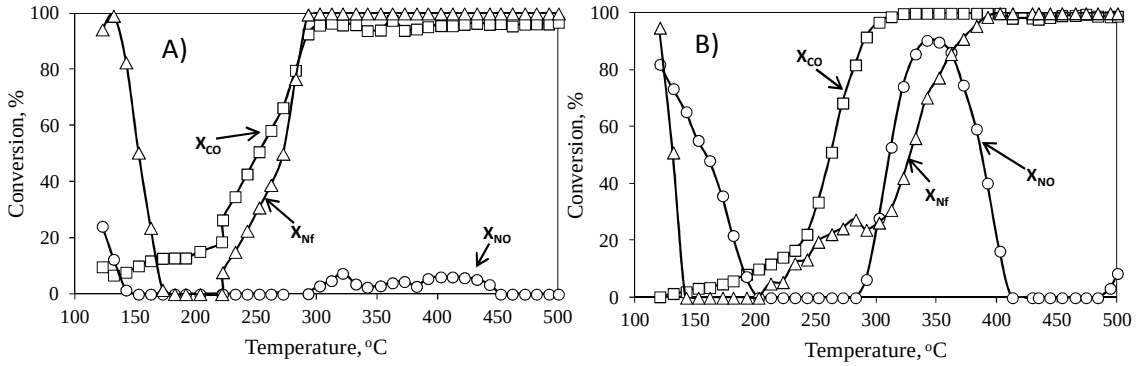


Figura 1. Reducción de NO CO y naftaleno en presencia de oxígeno sobre los catalizadores: (A) Cu/Ce/TiO_2-SiO_2 and (B) K/Cu/Ce/TiO_2-SiO_2. Mezcla de gases: 1%CO, 500 ppm NO, 500 ppm naftaleno, 10%O_2, balance en He. Flujo total: 50 cc/min.

CONCLUSIONES:

En este trabajo se estudió la reducción selectiva de NO con CO y naftaleno, en presencia de oxígeno. La presencia de potasio en el catalizador es capaz de disminuir la capacidad del cobre en la oxidación de CO y naftaleno, los cuales actuarían como reductores de NO aumentando la conversión de este último. Estos resultados preliminares son prometedores para obtener un catalizador activo que puede abatir contaminantes producidos durante la combustión de biomasa.

AGRADECIMIENTOS: Se agradece el financiamiento por parte de la Comisión Nacional de Ciencia y Tecnología (CONICYT, Chile) a través de los proyectos FONDECYT Regular Nº 1160721 y FONDEF IDeA Nº ID16I10358.

REFERENCIAS

1. C. Bormann, N. Rodríguez, P. Araya, S. Guerrero, Cat. Comm. 76 (2016) 76-81.
2. N. López, G. Aguila, P. Araya, S. Guerrero, Catal. Commun. 104 (2018) 17–21.

CINETICA DE LA HIDROGENACIÓN DE CO_2 USANDO UN CATALIZADOR DE BAJO COSTO EN BASE A Fe.

Nicolás Bernales[a], Claudia Ulloa[b], Ximena García[a]
[a] Depto. Ingeniería Química; [b]Depto. Ingeniería Ambiental. Universidad de Concepción

INTRODUCCIÓN

La generación eléctrica a partir de energía solar y eólica ha aumentado en nuestro país desde 1683 GWh en 2014 a 7403 GWh en 2017. Esta positiva tendencia ha generado excedentes energéticos que se pierden (vertimiento energético) debido a la intermitencia de estas fuentes renovables. En 2016, 200 GWh se perdieron por esta causa. Estos excedentes pueden almacenarse químicamente, a la forma de CH_4. Este proceso se denomina "*Power to gas*", y consiste en la generación de H_2 por electrolisis de agua seguida por una etapa de hidrogenación catalítica de CO y/o CO_2 para generar CH_4. Otra ventaja es la utilización de CO_2, gas de efecto invernadero que también es parte importante de biogás resultante del tratamiento biológico de biomasa (biogás contiene 50% CH_4 y 50% CO_2).Una barrera a la instalación de procesos de metanación de pequeña y mediana escala (caso de Chile) es el elevado costo del catalizador (níquel) y su tendencia a la desactivación por azufre. El grupo proponente de esta investigación ha desarrollado un catalizador de bajo costo, en base a Fierro, obtenido de la activación de polvillo de alto horno, residuo resultante de los procesos de producción de acero. En estudios anteriores se ha demostrado su actividad catalítica y selectividad a metano en la hidrogenación de CO. En este estudio se presentan resultados preliminares al usar este residuo activado en la metanación de CO_2. Adicionalmente se postula una ley de velocidad tipo Langmuir Hinshelwood para describir la cinética de la reacción.

METODOLOGÍA:

El polvillo de alto horno (Cia. Siderúrgica de Huachipato) se activa mediante lixiviaciones secuenciales y posterior reducción en hidrógeno a 500 °C por 2 horas. Las muestras preparadas se sometieron a caracterización determinándose su composición química por espectroscopía de absorción atómica y fases presentes por difracción de rayos X. Los ensayos de metanación se llevaron a cabo en un reactor de acero inoxidable, ubicado en el Laboratorio de Carbonos y Catálisis del Depto. de Ingeniería Química, conectado en línea con un cromatógrafo de gases Perkin-Elmer, modelo Clarus. Se estudió el efecto de la temperatura, velocidad espacial (GHSV) y razón H_2/CO_2 sobre la conversión de CO_2 y selectividades a CH_4 y CO. Esta última por cuanto la reacción water gas shift reversa (RWGS: $CO_2 + H_2 = CO + H_2O$) es la reacción secundaria principal a las condiciones de reacción seleccionadas.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN:

En la Tabla 1 se presenta el efecto de la temperatura de reacción sobre los parámetros medidos. En todos los casos se alcanzó estado estacionario y ausencia de desactivación catalítica (ver Fig.1). En la Tabla 1 se aprecia, hasta 320 °C, un efecto de la temperatura sobre la selectividad a CH_4 más favorable que sobre la formación de CO (razón S_{CH4}/S_{CO} aumenta). A 350 °C, la formación de hidrocarburos (C^{2+}), debida a la reacción de Fisher Tropsch, adquiere relevancia. De todas maneras, en estas condiciones, CO resulta ser el

producto principal. Al variar la velocidad espacial y elevar la razón H_2/CO_2, esta tendencia se modifica. Como se muestra en la Fig. 1, a 320 °C, GHSV de 20 L/h·gcat y H_2/CO_2=20, se obtienen selectividades a CH_4 y CO de 43.1 y 40.1%, respectivamente, valores que son comparables (S_{CH4}/S_{CO}=1.07). En efecto, menores, tiempos de residencia (mayores GHSV) y mayor presencia de H_2, favorecen la metanación, frente a la RWGS, eso sí, en desmedro de la conversión de reactivo CO_2. El diseño futuro de un reactor de metanación deberá considerar estos efectos. Actualmente se planifican ensayos a presiones superiores a la atmosférica lo cual deberá mejorar aún más estos resultados.

Tabla 1: Efecto de la temperatura de reacción
H_2/CO_2= 12, GHSV= 9[L/h.gcat], P=1 bar

T [°C]	S_{CH4} %	S_{CO} %	S_{C2+} %	S_{CH4}/S_{CO}	X_{CO2} %
265	10.0	70.9	19.1	0.14	6.7
280	11.5	65.4	23.2	0.18	10.3
300	18.1	74.3	7.6	0.24	13.8
320	26.4	56.5	17.0	0.47	25.7
350	17.8	38.0	44.2	0.47	31.8

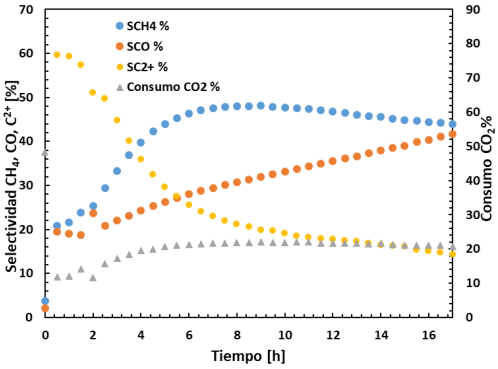


Figura 1. Selectividad y consumo de CO_2 en la reacción de metanación (H_2/CO_2 = 20. (T = 320 °C, P = 1 bar, GHSV = 20 L/h·g_{cat})

Se midió el efecto de las presiones parciales de H_2 y CO_2 (ensayos cinéticos), a 350 °C usando razones H_2/CO_2 variables en el rango de 8 a 30.
Se ensayaron varios mecanismos de reacción encontrándose que el mecanismo que considera la adsorción disociativa de CO_2 (a CO*) asistida por H_2 era el más favorable.
La ley de velocidad resultante es:

$$r_{CH_4} = \frac{\beta \cdot P_{CO_2}^{0.5} \cdot P_{H_2}}{\left(1+\alpha \cdot P_{CO_2}^{0.5} + \frac{1}{K'} \cdot P_{CO}\right)^2} \qquad \text{(ecuación 1)}$$

α, β y K' son agrupaciones de constantes de velocidad para los distintos pasos del mecanismo de reacción. Una vez derivado el modelo, se realizó el ajuste por el método de mínimos cuadrados para obtener los parámetros cinéticos. En el diagrama de paridad de la Fig. 2 se aprecia una excelente correspondencia con los datos experimentales.

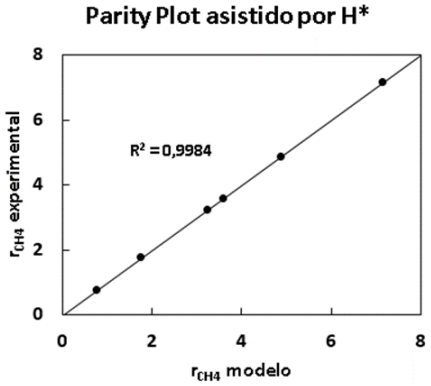


Figura 2. Diagrama de Paridad para Hidrogenación de CO_2 asistida por Hidrógeno. (T = 350 °C, P = 1 bar, H_2/CO_2 = 8 – 30)

CONCLUSIONES

Se demostró el efecto catalítico de polvillo de alto horno activado, para la metanación de CO_2, y existirían condiciones de reacción en donde es posible obtener rendimientos a CH_4 al menos comparables con los del producto secundario CO. La reacción transcurre vía adsorción disociativa de CO_2 asistida por Hidrógeno. Es posible describir la cinética mediante una ley tipo Langmuir Hinshelwood.

AGRADECIMIENTOS

Autores agradecen a Conicyt, proyecto FONDEF ID15I10247 por el financiamiento de esta investigación.

HIDROGENACION DE $KHCO_3$ ACUOSO SOBRE CATALIZADORES DE Pd:EFECTO DEL SOPORTE

Rafael García, Catherine Sepúlveda y Edgardo Leal
Departamento de Físico-Química, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad de Concepción.

INTRODUCCIÓN

Producto del gran desarrollo industrial, en la actualidad se reconoce al dióxido de carbono como una de las especies más influyentes en el calentamiento global. Sin embargo y desde la primera advertencia realizada por S. Arrhenius en 1896[1] al mismo tiempo el CO2 es también una fuente muy importante de carbono, para la obtención de diversos compuestos Orgánicos[2]. Catalizadores basados en Ru y Pd soportados han sido reportados como promisorios para la transformación del CO_2(ac) en formiato de sodio[3]. En el presente trabajo se estudia la influencia de diferentes soportes (Sílice, Alúmina, Sílice-Alúmina y Carbón Activado), de catalizadores de Pd, en la hidrogenación catalítica de dióxido de carbono en fase acuosa ($KHCO_3$) a 25 ºC y flujo de 50 mL min-1 de H2 (g) a presión atmosférica.

METODOLOGÍA:

Los catalizadores de Pd se prepararon por impregnación húmeda con una carga metálica de 0,400 átomos de Pd por nm^2 de soporte. Los precursores fueron reducidos ex situ a 250[°C]. Los catalizadores se caracterizaron, mediante adsorción de N_2 a 77[K], quimisorción de CO, XPS y medidas de acides total. Las medidas de actividad catalítica se realizaron en un reactor de vidrio (sistema semicontinuo), mezclando 100[mL] de disolución $KHCO_3$ 1,0 [$molL^{-1}$], con 500[mg] de catalizador, bajo flujo de H_2 de 50[mL min^{-1}], a 25[°C], en agitación constante de 600[rpm] durante 72 [hr]. Los productos de la reacción se analizaron mediante HPLC y GC en línea.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN:

Los resultados de la caracterización por adsorción de N_2 a 77[K], permitieron la preparación de los catalizadores con la carga metálica deseada. Mediante los análisis de TPR se determinó la temperatura de reducción de los precursores, estableciendo como temperatura para todos 250[°C].

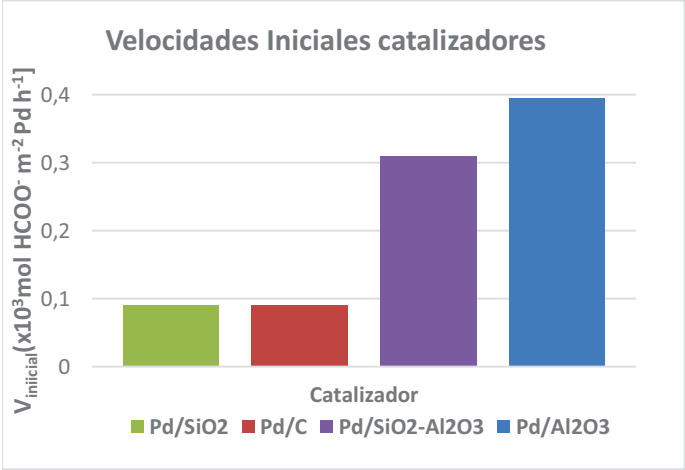
Catalizador	D* [%]	d_p* [nm]	Nº de sitios ácidos [mmol g^{-1}]**	E_0 [mV]**	XPS Pd $3d_{5/2}$ (ev)
Pd/γ-Al_2O_3	30,4	3,65	3,0	256,2	334.84 (84.6)
Pd/SiO_2	25,1	4,43	4,5	52,8	334.81 (72.5)
Pd/SiO_2-Al_2O_3	65,3	1,82	2,6	263,0	334.70 (79.8)
Pd/C	49,9	1,87	2,5	66,2	334.90 (84.7)

Tabla N°1 Características Físico-Químicas de los catalizadores. *obtenidos por quimisorción de CO, **obtenidos por acidez total con butilamina.

Al expresar la actividad catalítica, mediante la formación de formiato por unidad de masa de catalizador, se obtiene que a las 72 horas se logran conversiones constantes y en el siguiente orden: Pd/SiO_2-Al_2O_3 > Pd/C = Pd/ Al_2O_3 > Pd/SiO_2. Este resultado se explica en función de

la caracterización mostrada en la Tabla 1. Aquellos catalizadores con la mejor dispersión (menor tamaño de partícula metálica), presentaron las mayores conversiones a formiato. Sin embargo al normalizar estos resultados por unidad de superficie del metal, se produce un importante cambio en la secuencia de actividad, obteniendo un orden Pd/ Al_2O_3 > Pd/SiO_2-Al_2O_3 > Pd/SiO_2 > Pd/C. En general, esta misma secuencia se muestra en la Figura 1 de velocidades iniciales.

Figura N°1: Velocidades iniciales.



Los resultados en la actividad catalítica muestran que los catalizadores con sitios ácidos muy fuertes presentan mayor actividad, la diferencia entre Pd/Al_2O_3 y Pd/SiO_2-Al_2O_3 se puede explicar por la cantidad de sitios presentes, dado que Pd/Al_2O_3 presenta una cantidad mayor de sitios ácidos que Pd/SiO_2-Al_2O_3. Para los catalizadores soportados en Al_2O_3, SiO_2-Al_2O_3 y SiO_2 la tendencia en las velocidades iniciales también se correlaciona con el porcentaje de Pd reducido obtenido por XPS (Pd/ Al_2O_3 > Pd/SiO_2-Al_2O_3 > Pd/SiO_2). La menor actividad del catalizador Pd/C, a pesar de presentar un alto porcentaje de Pd reducido determinado por XPS (similar a Pd/Al_2O_3), podría ser explicada por la existencia de grupos funcionales superficiales, que inhiben la adsorción del $KHCO_3$ en la superficie del soporte. Este resultado está de acuerdo con lo encontrado para una serie de catalizadores de Pd soportados en carbón activado con diferentes grupos funcionales superficiales para la misma reacción[4].

CONCLUSIONES:

El catalizador de Pd/Al_2O_3 presenta la mayor velocidad inicial en la formación de formiato, y la mayor conversión, lo cual se relaciona con el mayor porcentaje de Pd reducido y con la mayor fuerza ácida y número de estos sitios respecto de los demás catalizadores.

AGRADECIMIENTOS: Proyecto FONDECYT N°1150953

REFERENCIAS:

1- Svante Arrhenius, The London, Edinburgh and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science, fifth series, XXXI, April 1896.
2- Chunshan Song, Catal. Today 115 (2006) 2–32.
3- B. Chen, C. Shi, M.Crocker, Y. Wang, A. Zhu, Appl. Catal., B: Environ. 132–133 (2013) 245–255.
4- Edelmira González, Catherine Sepúlveda, Rafael García, Nestor Escalona, XXXIII Jornadas Chilenas de Química, Puerto Varas, Chile, 9-12 enero de 2018.

ESTUDIO DE LA CINÉTICA Y SENSIBILIDAD ESTRUCTURAL DE LA SÍNTESIS DE METANOL SOBRE CATALIZADORES DE COBRE

Alejandro Karelovic*, Gabriel Galdames, Juan C. Medina, Claudia Yévenes, Yanitza Barra, Romel Jiménez.
Laboratorio de Carbono y Catálisis (CarboCat), Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería, Universidad de Concepción, Concepción, Chile. *akarelov@udec.cl

INTRODUCCIÓN

La hidrogenación de CO_2 a metanol es un proceso que será cada vez más importante debido a que cumple dos objetivos: i) Reciclo de CO_2, el cual es un gas de efecto invernadero y ii) utilización de metanol como vector energético paa transporte de H_2. La hidrogenación de CO_2, sin embargo, tiene como desventaja la ocurrencia de la reacción reversa de la *water-gas shift* (rWGS) que produce CO, lo que disminuye la selectividad y eficiencia energética del proceso. El metal más efectivo para producir metanol es Cu, a pesar de que existen otras formulaciones efectivas tales como NiGa[1] o Ir/ZrO_2[2], entre otras, el bajo costo de aquél sigue justificándolo como catalizador comercial. El objetivo de este trabajo es establecer los requerimientos estructurales (tamaño de nanopartículas de Cu) y el mecanismo de formación de CO y metanol a partir de CO_2.

METODOLOGÍA:

Se prepararon catalizadores Cu(10% p/p)/SiO_2 por el método de microemulsiones inversas[3]. Se usó SiO_2 (Alfa Aesar, 100 m^2/g) como soporte. Detalles del método de preparación han sido publicados previamente[4]. Las muestras se calcinaron a 350°C por 4 horas con una rampa de calentamiento de 5°C/min. Los catalizadores fueron luego reducidos a temperaturas entre 300 y 600°C para obtener diferentes catalizadores con tamaños de partícula de Cu medios entre 4 y 36 nm. Los catalizadores fueron caracterizados mediante TGA y TEM para medir contenido de Cu y tamaño de partículas. También se efectuaron experimentos DRIFTS-in situ para estudiar las especies superficiales formadas durante la reacción. La actividad de los catalizadores fue estudiada en un reactor de lecho fijo (8 bar, H_2/CO_2 = 3, flujo total: 20 mL/min). Algunos experimentos fueron efectuados con D_2 en vez de H_2 para estudiar el efecto cinético isotópico.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN:

En la figura 1 se muestra la velocidad intrínseca de reacción para la formación de CO y metanol de los catalizadores preparados con diferente diámetro de partícula de Cu. La selectividad a metanol es baja (1-3%), lo que es esperable dada la ausencia de promotores como Zn, Zr o Ga. La sensibilidad estructural es clara para las dos reacciones: Nanopartículas más grandes favorecen la actividad catalítica. Una causa probable de la menor actividad de partículas pequeñas es la adsorción fuerte de intermediarios (p.ej. formiatos) gracias a la menor coordinación de los átomos superficiales de Cu en ellas[5]. Sin embargo, los órdenes de reacción aparentes para catalizadores de distinto tamaño de partícula son similares, los valores medios son, para metanol: $r_{metanol} = kP_{H_2}^{1}P_{CO_2}^{0.4}$ y para CO: $r_{CO} = kP_{H_2}^{0}P_{CO_2}^{0.5}$. Esto significa que la energía de activación y las energías de adsorción de intermediarios son parecidas, lo cual indica que la calidad del sitio activo es similar para

catalizadores con distinto tamaño de partícula. Sitios de configuración especial como los B5, cuya abundancia relativa crece con el tamaño de partícula pueden ser los activos para ambas reacciones[5]. El efecto cinético de isótopo de deuterio (KIE = R_{H2}/R_{D2}) es inverso (menor a 1) para los dos productos (Figura 2): cercano a 0.85 para la formación de CO y 0.7 para formación de metanol. En el caso de rWGS, el hecho de que el KIE sea distinto de la unidad indica que la formación de CO requiere intermediarios hidrogenados, lo que descarta la disociación directa $CO_2^* \rightarrow CO^* + O^*$ como etapa controlante de la velocidad (rds), siendo la disociación de carboxilo ($COOH^* \rightarrow CO^* + OH^*$) una rds más plausible. Además, los órdenes de reacción aparentes experimentales concuerdan con esta observación. En el caso de la formación de metanol, el KIE inverso y los órdenes de reacción aparentes son consistentes con la hidrogenación del intermediario HCOOH* como rds. Estudios DRIFTS in situ permiten detectar la presencia de formiatos HCOO* adsorbidos sobre Cu, una parte de los cuales serían espectadores sin participar en el mecanismo de reacción.

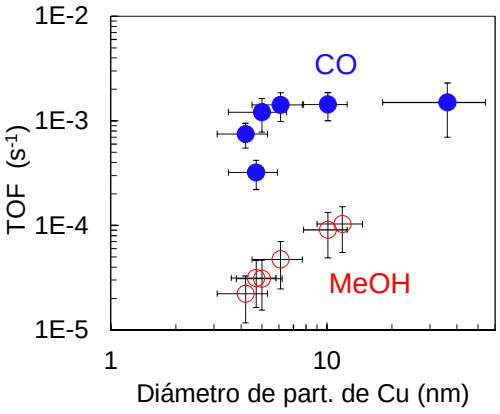


Figura 1: Velocidad de reacción normalizada por átomos superficiales de Cu (TOF) en función del diámetro de partícula de Cu. Condiciones de reacción: 260°C, 8 bar, $H_2/CO_2 = 3$.

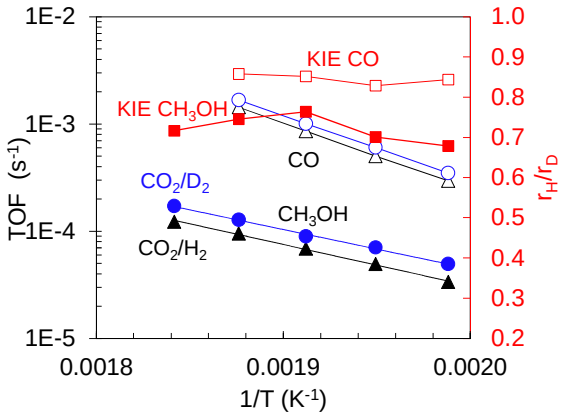


Figura 2: Velocidad de formación de metanol y CO usando H_2 (negro) y D_2 (azul) como reactivos. Efecto cinético de isótopo de deuterio en rojo (eje derecho). Catalizador Cu-10 nm. 8 bar, $H_2(D_2)/CO_2 = 3$.

CONCLUSIONES:

La velocidad de formación de CO y metanol, en la hidrogenación de CO_2, es favorecida sobre nanopartículas de cobre de tamaños grandes. Se sugiere la necesidad de sitios compuestos de varios átomos superficiales, los cuales son menos abundantes en partículas pequeñas. Los resultados cinéticos, de efecto isotópico de deuterio y DRIFTS in situ son consistentes con la descomposición de carboxilo (COOH*) e hidrogenación de ácido fórmico (HCOOH*) como pasos determinantes de la velocidad de reacción para la formación de CO y metanol, respectivamente.

AGRADECIMIENTOS: FONDECYT 11140635 y CONICYT Programa de Financiamiento Basal PFB-27.

REFERENCIAS: [1] F. Studt, I. Sharafutdinov, F. Abild-Pedersen, C.F. Elkjær, J.S. Hummelshøj, S. Dahl, I. Chorkendorff, J.K. Nørskov, Nature Chemistry 6 (2014) 320-324. [2] O. Martin, A.J. Martín, C. Mondelli, S. Mitchell, T.F. Segawa, R. Hauert, C. Drouilly, D. Curulla-Ferré, J. Pérez-Ramírez, Angewandte Chemie Int. Ed. 55 (2016) 6261-6265. [3] S. Eriksson, U. Nylén, S. Rojas, M. Boutonnet, Applied Catalysis A: General 265 (2004) 207-219. [4] J.C. Medina, M. Figueroa, R. Manrique, J. Rodríguez Pereira, P.D.

Srinivasan, J.J. Bravo-Suárez, V.G. Baldovino Medrano, R. Jiménez, A. Karelovic, Catalysis Science & Technology 7 (2017) 3375-3387. [5] R. Van den Berg, G. Prieto, G. Korpershoek, L.I. van der Wal, A.J. van Bunningen, S. Lægsgaard-Jørgensen, P.E. de Jongh, K.P. de Jong, Nature Communications 7 (2016) 13057.

Influence of Tightly Confining Pores on Selective Oxidative Conversion of Small Alkanes: Experiment and Theory

Prashant Deshlahra, *Tufts University*

Oxidative dehydrogenation (ODH) of small alkanes provides an important energy-efficient route for the production of alkenes that constitute essential building blocks of the chemical industry. Mixed bulk oxides of Mo, V, Nb, Te and other elements (Sb, Ta, W), arranged in an orthorhombic crystalline form, known as the M1 phase, catalyze ethane ODH with exceptionally high selectivity to ethylene at much lower reaction temperatures than most other oxidative etane conversion processes. These unique catalytic properties of M1 phase oxides are attributed to specific catalytic sites on the external surfaces[1] or to the one dimensional pores[2] formed from metal-oxide rings with seven metal atoms that exist in the crystal structure of the M1 phase. We discuss rigorous assessments of the role of the heptagonal micropores of the M1 phase oxide catalyst in regulating reactivity and selectivity using reactant size dependent kinetic probes and density functional theory (DFT) treatments for C_2H_6 and cyclohexane (C_6H_{12}) activations inside and outside the micropores.[3]

M1 phase crystalline oxide catalysts were synthesized using hydrothermal methods and contained either four or two cation elements (MoVTeNb and MoV oxides). These oxides characterized using elemental analysis, X-ray diffraction measurements, electron microscopy and N_2 physisorption measurements to quantify intrapore and external surface areas. Conventional silica supported or unsupported vanadium and molybdenum oxides (VO_x/SiO_2, MoO_x/SiO_2, V_2O_5, MoO_3) were prepared using thermal decomposition of ammonium salts of the transition metal oxides with or without incipient wetness impregnation on SiO_2 support.

The sizes of C_2H_6 (0.4 nm kinetic diameter) and the heptagonal micropores of the M1 phase (0.4nm) suggest a tight guest-host fit but C_6H_{12} cannot access intrapore sites because their size is much larger (0.6 nm) than the pores. Thus, we expect that C_2H_6 molecules can potentially react inside the micropores as well as external surfaces of the M1 phase crystallites, but C_6H_{12} molecules are restricted to external surfaces. The measured C_2H_6 to C_6H_{12} activation rate ratios on both MoVTeNbO and MoVO are more than two orders of magnitude larger than rate ratios measured on non-microporous vanadium and molybdenum oxides and those estimated by DFT on external surfaces of all these oxides, which suggests that most of the C_2H_6 activations on the M1 phase catalysts occur inside the micropores under typical conditions. The rate of ethane activation on MoVTeNbO samples increases when these samples are treated in H_2O_2 after the synthesis, before using them for the reaction. MoVO samples exhibit much greater ethane ODH rates than MoVTeNbO. These differences in the reactivity correlate well with the differences in the micropore volumes measured using gas physisorption measurements. These trends further confirm that C_2H_6 reactions occur predominantly inside the micropores.

C_2H_6 exhibits higher activation energy than C_6H_{12} on VO_x/SiO_2 and $MoOx/SiO_2$ samples, which is consistent with the C-H bond strengths in the two reactants. In spite of the significant stronger C-H bonds, the activation energies for C_2H_6 are similar to C_6H_{12} on MoVTeNbO and MoVO because micropores stabilize C-H activation transition states through van der Waals

(vdW) interactions. The tightness of confinement and vdW stabilization are confirmed by slightly endothermic (representing slight steric repulsion from pore walls) and significantly exothermic C_2H_6 adsorption form DFT methods without vdW and with rigorous vdW functionals, respectively.

The selectivity to C_2H_4 in C_2H_6 oxidation is much higher on MoVTeNbO and MoVO oxides than on VO_x/SiO_2. In contrast, both microporous and non-microporous catalysts exhibit similar C_6H_{12} oxidation product selectivities. These trends suggest that the ability of VO_x/SiO_2 to activate C-H bonds and resist O-insertion in products is similar to the external surfaces of MoVTeNbO and MoVO, but the micropores in MoVTeNbO are more selective for C-H activation. DFT calculations show that the tight confinement in micropores hinders C-O contact necessary for O-insertion and vdW interactions lower C-H activation energies, which leads to the measured higher alkene selectivity.

Taken together, these analyses based on size dependent kinetic probes, reactivity and selectivity measurements, together with DFT analyses of plausible reaction paths, and of van der Waals interactions and steric effects, suggest that the heptagonal pore environment has a large influence on the unique properties of the M1 phase catalysts that lead to high selectivity to C_2H_4 in C_2H_6 ODH. These insights provide important guidance for the development of more selective oxide catalysts for the oxidative conversion of organic molecules.

References

1. Zhu, Y.; Sushko, P. V.; Melzer, D.; Jensen, E.; Kovarik, L.; Ophus, C.; Sanchez-Sanchez, M.; Lercher, J. A.; Browning, N. D. Formation of Oxygen Radical Sites on $MoVNbTeO_x$ by Cooperative Electron Redistribution. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 12342-12345.

2. Ishikawa, S.; Ueda, W. Microporous Crystalline Mo-V Mixed Oxides for Selective Oxidations. *Catal. Sci. Technol.* **2016**, *6*, 617-629.

3. Leelavathi, A.; Liu, Y.; Ezenwa, S.; Dang, Y.; Suib, S. L.; Deshlahra P. Influence of Tight Confinement on Selective Oxidative Dehydrogenation of Ethane on MoVTeNb Mixed Oxides. *ACS Catal.,* **2018***, 8*, 7051-7067.

Prashant Deshlahra
Assistant Professor, Tufts University
4 Colby St. Rm 267C, Medford, MA – 02155
Email: prashant.deshlahra@tufts.edu | Phone: (617) 627-7972
Web: http://engineering.tufts.edu/chbe/people/deshlahra/

EDUCATION

2015 *Postdoctoral Scholar*
Department of Chemical and Biomolecular Engineering, University of California Berkeley, Berkeley, CA
Project: Composition Function Relations for Acid and Oxidation Catalysis on Polyoxometalate Clusters
Advisor: Professor Enrique Iglesia

2012 *Doctor of Philosophy in Chemical Engineering*
Department of Chemical and Biomolecular Engineering, University of Notre Dame, Notre Dame, IN
Thesis: Study of Electronic Effects in a Catalytic Nanodiode: MEIRAS experiments and DFT calculations
Advisors: Professor Eduardo. E. Wolf, Professor William F. Schneider

2006 *Bachelor of Technology in Chemical Engineering*
Department of Chemical Engineering, Indian Institute of Technology Bombay, Mumbai, India

PROFESSIONAL POSITIONS

2016 to present
Assistant Professor
Department of Chemical and Biological Engineering,
Tufts University, Medford, MA

AWARDS AND HONORS

- 2017 American Chemical Society, Petroleum Research Fund, Doctoral New Investigator Award.
- 2012 Eli J. and Helen Shaheen Graduate School Award, University of Notre Dame.
- 2011 Center for Research Computing (CRC) Award, University of Notre Dame.
- 2011 Invited Student Speaker Award, Center for Nanoscale Materials Users Meeting at Argonne National Laboratory.
- 2011 Kokes Award, North American Catalysis Society (NACS) Meeting, Detroit.

TEACHING

- 2017 Instructor, Computational Chemistry and Applications to Catalysis (ChBE 193-02, Tufts)
- 2016-present Instructor, Advanced Transport Phenomena (ChBE 204, Tufts)
- 2008-2015 Teaching Assistantships and Guest Lectures, Introductory and Advanced Chemical Reaction Engineering (at Notre Dame and Berkeley)

SERVICE AND OUTREACH

- 2017-present Tufts AIChE Student Chapter Advisor
- 2017-present Member, ChBE Graduate Admissions Committee
- Reviewer J. Phys. Chem. C; J. Catal.; ACS Catal.; Appl. Catal. B; Ind. Eng. Chem. Res.; Chem. Lett.; Science Advances; Int. J. Hydrogen Energ.; ISCRE-2016; NACS Meeting-2017.
- Session Chair ISCRE-2016, AIChE-2106, AIChE-2107.
- Affiliations American Institute of Chemical Engineers (AIChE); American Chemical Society (ACS); North American Catalysis Society (NACS)
- Outreach The Deshlahra Lab collaborates with Upward Bound Math Science (UBMS), a federally funded TRIO program at Boston University, whose purpose is to prepare low-income and first-generation college bound students for success in higher education and to pursue degrees and careers in the STEM fields. As a part of this collaboration we host high school students for summer mini-internships.

  The Deshlahra lab is collaborating with the Tufts Center for Engineering Education and Outreach (CEEO) to develop a Chemical Engineering LEGO Reactor (CELR) toolkit that will be used to introduce middle school students to chemical engineering through reactor design.

15 high-impact-factor Publications

22 Oral Presentations at international congresses

DISEÑO ESTADÍSTICO PARA LA REMOCIÓN DE CROMO HEXAVALENTE Cr (VI) UTILIZANDO TUSA DE MAÍZ COMO ADSORBENTE ALTERNATIVO

Gómez Luis M[a], Marín-Vargas-Federico[b], Hormaza Angelina[c]
[a, b] Escuela de Procesos y Energía, Facultad de Minas-Universidad Nacional de Colombia, sede Medellín.
[b] Escuela de Química, Facultad de Ciencias-Universidad Nacional de Colombia, sede Medellín.
[a] lumgomezca@unal.edu.co- [b] fmarinv@unal.edu.co- [c] ahormaza@unal.edu.co

INTRODUCCIÓN

Diferentes industrias del sector productivo, tales como la química, minera, metalúrgica y de curtiembres, entre otras, son las principales contribuyentes a la contaminación de los cuerpos hídricos, no solamente con agentes químicos tóxicos sino con metales pesados como el cadmio, plomo, mercurio, níquel y cromo hexavalente. Su creciente acumulación representa un peligro potencial para el medio ambiente e incluso para el hombre. Por ejemplo, el Cr (VI) adsorbido rápidamente por el cuerpo humano, puede generar problemas dermatológicos, oftalmológicos y otorrinolaringológico[1]. Además, a nivel del citoplasma la reducción intracelular genera intermedios reactivos, tales como Cr (+5) y Cr (+4) que pueden alterar el ADN y propiciar el desarrollo cancerígeno[1]. Existen diversos métodos fisicoquímicos para el tratamiento de aguas con metales como la precipitación, floculación, el intercambio iónico y la adsorción. Esta última, ampliamente investigada, utiliza generalmente el carbón activado como material adsorbente[2]. No obstante, su alto costo, abre la puerta para explorar materiales alternativos, económicos y de amplia disponibilidad. Por otro lado, la tusa de maíz (TM), ha representado un problema serio para la disposición y almacenamiento de los residuos agroindustriales. En el presente trabajo, se evaluó el potencial adsorbente de la TM para remover el Cr (VI).

METODOLOGÍA:

La TM se obtuvo en un mercado local de Medellín (Colombia); fue molida y tamizada hasta obtener tamaños de partícula entre 0,3 mm y 0,7 mm, intervalo seleccionado según estudios previos[3]. Posteriormente, fue lavada con agua desionizada y secada en un horno de convección forzada a 80 °C. La solución acuosa de Cr(VI) se preparó a partir de dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$) y a pH = 2.0, ya que se encuentra por debajo del punto de carga cero de la TM (PCZ = 5,5). Se realizó un diseño factorial 2^2, donde se analizaron las variables concentración inicial de cromo (Co): 1 y 10 ppm; y dosificación de adsorbente (DA): 1 y 5 g/L. Los experimentos se realizaron por triplicado en erlenmeyers de 25 mL con agitación continua de 200 rpm, tiempo de contacto de seis horas y temperatura ambiente aproximada de 28°C. Se cuantificó el Cr total mediante espectroscopía de emisión atómica de plasma acoplada individualmente y el Cr(VI) mediante espectrofotometría-UV con el método de la 1,5-difenilcarbazida[4].

RESULTADOS Y DISCUSIÓN:

En las Figuras 1 y 2 se presentan los resultados del diseño de experimentos, donde la variable de respuesta corresponde a la remoción de Cr(VI) y Cr total, respectivamente. Así, en la Figura 1 se aprecia que a medida que disminuye la Co se alcanza una mayor remoción, pasando de 15,7 a 33,8% para la dosificación de 1g/L y del 57,1% al 96,3% para la dosificación de 5 g/L; estos resultados también señalan que una mayor dosificación del adsorbente favorece el proceso.

Una situación similar es observada en la Figura 2, a menor Co mayor remoción del Cr total, tanto para 1 g/L como para 5 g/L. Sin embargo, cabe señalar que los porcentajes de remoción de Cr total son menores que los registrados para Cr(VI), sugiriendo la presencia de dos procesos paralelos, no solamente remoción de Cr (VI), sino también la reducción de este a Cr(III), tal como ha sido reportado previamente por otros autores[5,6]

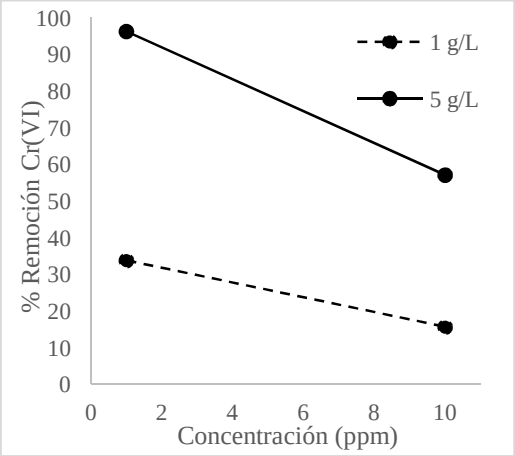


Figura 1. % de remoción de Cr(VI) ante la interacción de Co y DA

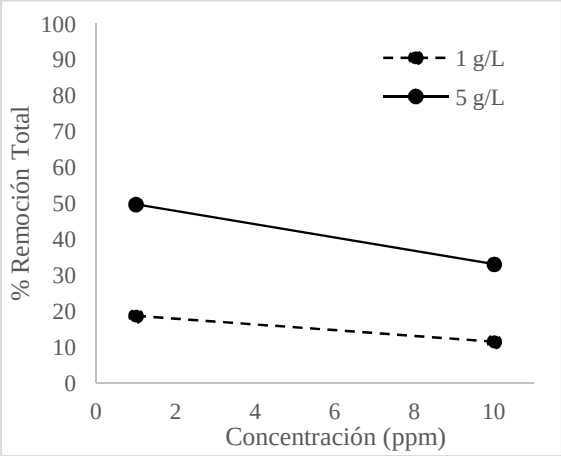


Figura 2. % de remoción de Cr total ante la interacción de Co y DA

CONCLUSIONES:

Se obtuvo una remoción aproximada del 98% de Cr(VI) a DA de 5 g/L y Co: 1 ppm, señalando que el residuo TM representa un novedoso y promisorio adsorbente para este metal en solución. Así mismo, se confirmó que una menor concentración de Cr (VI) y mayor dosificación de adsorbente favorecen el proceso de adsorción.

AGRADECIMIENTOS: A la Universidad Nacional de Colombia – Sede Medellín y a COLCIENCIAS por el apoyo económico a través del Proyecto Código *111871250685*.

REFERENCIAS:

1- E. Cuberos, A. I. Rodriguez, and E. Prieto, “Niveles de Cromo y Alteraciones de Salud en una Población Expuesta a las Actividades de Curtiembres en Bogotá, Colombia,” *Rev. Salud Pública*, vol. 11, no. 2, pp. 278–289, 2009.

2- Ihsanullah, A. Abbas, A. M. Al-Amer, T. Laoui, M. J. Al-Marri, M. S. Nasser, M. Khraisheh, and M. A. Atieh, “Heavy metal removal from aqueous solution by advanced carbon nanotubes: Critical review of adsorption applications,” *Sep. Purif. Technol.*, vol. 157, pp. 141–161, 2016.

3- S. Bosinco, J. Roussy, E. Guibal, and P. L. Cloirec, “Interaction Mechanisms between Hexavalent Chromium and Corncob,” *Environ. Technol.*, vol. 17, no. July 2014, pp. 55–62, 1996.

4- L. S. Clesceri, A. E. Greenberg, and A. D. Eaton, *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 20th Editi. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation, 1999.

5- S. Bellú, S. García, J. C. González, A. M. Atria, L. F. Sala, and S. Signorella, “Removal of Chromium(VI) and Chromium(III) from Aqueous Solution by Grainless Stalk of Corn,” *Sep. Sci. Technol.*, vol. 43, no. January 2015, pp. 3200–3220, 2008.

6- Park, D. Lim, S. R. Yun, Y. S. and Park, J. M. (2007). Reliable evidences that the removal mechanism of hexavalent chromium by natural biomaterials is adsorption-coupled reduction. *Chemosphere*, *70*(2), 298-305.

ADSORCIÓN DE BORO DESDE SOLUCIONES ACUOSAS MEDIANTE CASCARA DE HUEVO

Felipe Andrés Meza González[a], Paula Guerra Pinto[a]
[a] Universidad Técnica Federico Santa María

INTRODUCCIÓN

El boro es un micronutriente esencial para las plantas, sin embargo, en altas concentraciones es tóxico para ellas, restringiendo la actividad agrícola. Adicionalmente, la remoción de boro es un proceso complejo por su tamaño y adquirir carga a pH>9, por lo que las tecnologías existentes son ineficientes o de alto costo[1].

En Chile, Alemania, UK y USA, mediciones en agua potable han mostrado valores de 0,01 hasta 15 mg/L de B, mientras que para aguas superficiales (rio Loa, Chile y rio Arenales, Argentina), se han encontrado concentraciones que alcanzan los 26 mg/L[2], valores muy superiores a los límites recomendados por la Organización Mundial de la Salud (OMS) de 0,3 mg/L, recientemente revisado a 2,4 mg/L debido a los beneficios para la salud humana[3].

Entre las tecnologías disponibles para remover boro están las resinas de intercambio iónico. Uno de los compuestos más utilizados es la N-metil-D-glucamina (NMDG), la cual se utiliza para funcionalizar materiales a modo de favorecer la remoción por adsorción[3]. La NMDG es de gran interés por poseer múltiples grupos OH^- y aminas terciarias terminales que favorecen la reacción de complejación con boro[4].

La bio-sorción es una tecnología prometedora que ha llevado a estudiar la fabricación de nuevos adsorbentes de bajo costo y efectivos para el tratamiento del agua[5], muchos de estos provienen de desechos agrícolas, como cáscara de plátano, de naranja, semillas de damasco, entre otros[6]. Desde esta perspectiva, el objetivo de este trabajo es evaluar el proceso de bio-sorción de boro desde soluciones acuosas utilizando cáscara de huevo.

METODOLOGÍA:

El huevo se obtuvo desde mercados locales. La cáscara fue lavada con agua de la llave para remover impurezas y la membrana interior. Luego se lavó con abundante agua destilada. Se redujo el tamaño de la cáscara manualmente a aproximadamente 5 mm^2 y se secó en estufa a 90°C por 24 horas. Luego, utilizando una procesadora de alimentos, se redujo el tamaño a fin de obtener un tamaño de partícula entre $106\mu m$ – 355 μm mediante tamices. El material tamizado fue almacenado en desecador al vacío hasta su uso.

Para la funcionalización del adsorbente, se utilizó un procedimiento modificado de Taissire et al[7]: se prepara una solución de 20 g/L de NMDG para luego adicionar 14,4 g de cáscara a 250 ml de solución, la cual se mantiene en agitación durante 7 horas a una temperatura de 70°C. A continuación, la cascara es filtrada y lavada con agua destilada. El producto lavado se deja en agitación por 12 horas en agua destilada. Concluido el tiempo, la cáscara es filtrada y secada en estufa a 50°C por 24 horas.

Para evaluar la remoción de boro, se realizaron estudios en batch con el producto tratado y sin tratar (en duplicado) a pH 2 (ácido), 7 (neutro) y 11 (básico). Los ensayos se realizaron por 24 horas con una agitación de 200 RPM. Se prepararon soluciones de $10,0 \pm 0,1$ mg/L de B con ácido bórico, y se ajustó pH según lo indicado anteriormente. La cantidad de adsorbente utilizada para cada ensayo fue de 5 g/L. Las suspensiones fueron filtradas a 0,45 µm, para finalmente medir el contenido de boro remanente en la solución. Para la medición se utiliza el equipo HACH DR3900 y el Método Carmín según metodología del fabricante.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN:

Se determinó que la cáscara de huevo, sin tratar, presentó remociones de un 16% a pH ácido, mientras que a pH neutro y básico no se obtuvieron remociones significativas. Por otro lado, la cáscara tratada con NMDG presentó remociones entre 8 y 20% a pH básico y ácido respectivamente (Figura 1). Se observa que el NMDG incrementa la remoción de boro a pH ácido, pese a que el boro se encuentra presente como una especie sin carga en ese rango (ácido bórico, $B(OH)_3$). A pH básico la remoción podría aumentar probando con pH más extremos, ya que a partir de pH 9,23[8] la especiación de boro predomina como borato ($B(OH)_4^-$), molécula con carga. La cáscara de huevo actúa, entonces, como soporte efectivo para NMDG que es una resina específica para la captación de boro.

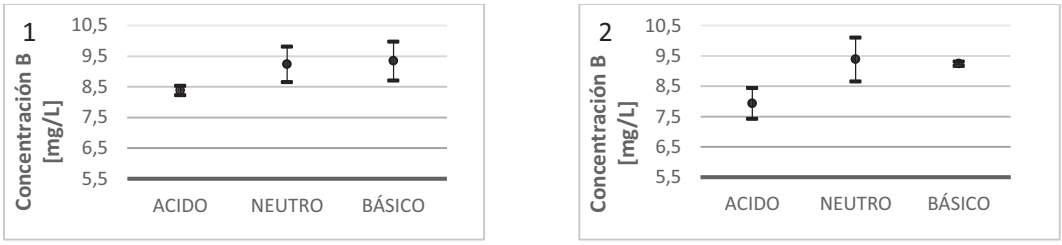


Figura 1: Resultados de los experimentos en Batch para 1) cáscara de huevo y 2) cáscara de huevo con NMDG.

CONCLUSIONES:

Este estudio entrega un primer acercamiento de que la cáscara de huevo es un adsorbente capaz de remover boro de soluciones acuosas, entregando remociones de un 16% sin NMDG y un 20% con NMDG, convirtiendo a la cáscara de huevo en un adsorbente interesante para la remoción de este metaloide. Adicionalmente, el residuo está compuesto principalmente de carbonato de calcio, por lo cual no aporta material orgánico al sistema ni altera el color del agua. Cabe destacar que estos ensayos son exploratorios y aún falta optimizar para encontrar las mejores condiciones para remover boro, para lo cual se estudiará el efecto sobre variables relacionadas a pH, cantidad de adsorbente, concentración de NMDG.

AGRADECIMIENTOS: Proyecto PMI Ines FSM1402_A_16 y al programa de apoyo complementario a la investigación 2018 (USM).

REFERENCIAS:

1. Rámila C d. P, Contreras SA, Di Domenico C, et al. Boron stress response and accumulation potential of the extremely tolerant species Puccinellia frigida. *J Hazard Mater*. 2016;317:476-484.
2. World Healt Organization (WHO). Boron in drinking-water. Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality. 2009;2.
3. Güler E, Kaya C, Kabay N, Arda M. Boron removal from seawater: State-of-the-art review. *Desalination*. 2015;356:85-93.
4. Guan Z, Lv J, Bai P, Guo X. Boron removal from aqueous solutions by adsorption — A review. 2016;383:29-37.
5. Anastopoulos I, Kyzas GZ. Progress in batch biosorption of heavy metals onto algae. 2015;209:77-86.
6. De Gisi S, Lofrano G, Grassi M, Notarnicola M. Characteristics and adsorption capacities of low-cost sorbents for wastewater treatment: A review. *Sustain Mater Technol*. 2016;9:10-40.
7. Ben T, Lebeau B, Tlili M, Ben M. Synthesis , characterization and application of glucamine-modi fi ed mesoporous silica type SBA-15 for the removal of boron from natural water. *Des*. 2014;351:82-87.
8. Kochkodan V, Darwish N Bin, Hilal N. *The Chemistry of Boron in Water*. Elsevier B.V.; 2015.

EFECTO DE VARIABLES AMBIENTALES EN LA ADSORCIÓN DE ETILENO UTILIZANDO ZEOLITA NATURAL CHILENA MODIFICADA

Andrés A. Torres [a,b], Héctor Valdés [a,b], Víctor A. Solar [a], Manuel S. Cepeda [b]
[a] Laboratorio de Tecnologías Limpias (F. Ingeniería) Universidad Católica de la Santísima Concepción, Concepción
[b] Departamento de Ingeniería Industrial (F. Ingeniería) Universidad Católica de la Santísima Concepción, Concepción

INTRODUCCIÓN:

El etileno es una hormona natural presente en frutos y hortalizas, responsable de maduración [1]. Se estima que anualmente se emiten entre 1.590 a 4.770 toneladas de etileno a la atmósfera, de las cuales el 76% proviene de la emisión vegetal, producción microbiana y hortícola [2]. La regulación de maduración acelerada de los frutos se logra eliminando la acción del etileno de la atmósfera circundante principalmente mediante tres procesos: anulación, oxidación o adsorción. Dentro de ellas, la adsorción se destaca por su simplicidad de manejo. Diferentes adsorbentes han sido utilizados para la eliminación de etileno, destacándose el uso de carbones activados y zeolitas sintéticas [3]. Sin embargo, el alto costo de adquisición de estos adsorbentes limita su aplicación. Las zeolitas naturales se presentan como una opción atractiva dado su bajo costo. No obstante la cantidad de etileno adsorbido depende de variables como temperatura, concentración y composición de los diferentes gases que afectan al adsorbente[4]. El presente trabajo se enfoca en determinar las variables de operación más significativas y de mayor riesgo que influyen en la adsorción de etileno utilizando zeolita natural modificada.

METODOLOGÍA:

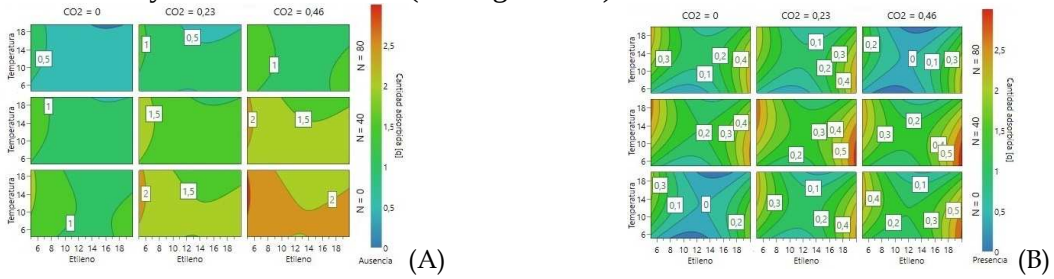
Se utilizó zeolita natural compuesta por clinoptilolita (53%), mordenita (40%) y cuarzo (7%). La muestra de zeolita fue molida y tamizada. En la experimentación se trabajó con una muestra de tamaño de partículas entre 0,30-0,425 mm que fue pre-tratada con $(NH_4)_2SO_4$ y posteriormente desgasificada a 350°C. Luego, fue intercambiada con una solución de $Cu(NO_3)_2$. Después fue desgasificada en un flujo de Argón. Posteriormente, fue calcinada con oxígeno (O_2) y finalmente reducida en una corriente de hidrógeno. El procedimiento experimental de adsorción se llevó a cabo en un adsorbedor de lecho fijo de cuarzo en forma de U utilizando una masa de 0,1 g de zeolita natural modificada. Se hizo circular un flujo constante de 25 cm^3 min^{-1} de la mezcla de gases conteniendo etileno. Las condiciones operacionales fueron variadas en diferentes niveles utilizando un diseño de experimentos (DoE) del tipo D-optimal. La concentración de etileno en la corriente de entrada (x_1) se fijó en 5, 10 y 20 ppm, la temperatura de adsorción (x_2) en 5, 10 y 20°C. Se evaluó la influencia de la presencia o ausencia de humedad (x_3), de la concentración de dióxido de carbono (x_4) que se hizo variar entre 0, 0,23 y 0,46% y la cantidad de nitrógeno (x_5) en la corriente con valores de 0, 40 y 80%. La cantidad total de etileno adsorbido (q, µg g^{-1}) se obtuvo a partir de la integración de la curva de ruptura de adsorción.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN:

Se realizaron 31 experimentos según la planificación del DoE tipo D-Optimal. Los resultados obtenidos se ajustaron a un modelo de regresión lineal múltiple de segundo orden mediante el método de mínimo cuadrados. La siguiente ecuación muestra las variables más significativas del modelo ajustado:

$$q = 1{,}1153 - 1{,}028\,X_3 + 0{,}490X_4 - 0{,}374X_5 + 0{,}483X_1^2 - 0{,}259X_5^2 - 0{,}472X_3X_4 + 0{,}367\,X_3X_5 + \varepsilon$$

La capacidad de adsorción de etileno varía entre 0,22 - 2,60 µg g^{-1} cuando hay ausencia de humedad (ver Figura 1-A). En cambio, cuando hay presencia de humedad la capacidad de etileno disminuye cerca de un 23%. (ver Figura 1-B).



(A) (B)

Figura 1. Variación de la cantidad de etileno adsorbido en función de las diferentes condiciones de operación: (A) en ausencia de humedad, (B) en presencia de humedad.

Al aplicar un modelo de Regresión de Cox, se identificó que tanto la concentración de etileno, como la presencia humedad son variables fundamentales que inciden como factores de riesgo en la saturación de la zeolita modificada. Las curvas de probabilidad mostradas en la Figura 2, indican que en ausencia de humedad el 60% de las muestras no alcanza el nivel de saturación en 2 horas. En cambio, al realizar la misma comparación en presencia de humedad, se observa que prácticamente todas las muestras saturaron antes de las 2 horas.

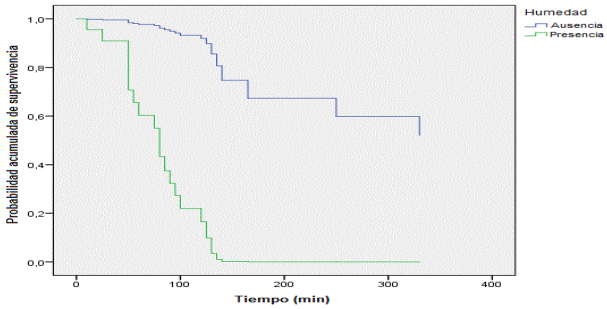


Figura 2. Variación del riesgo de saturación de la zeolita en presencia o ausencia de humedad.

CONCLUSIONES:

La zeolita natural modificada mejora su rendimiento de adsorción en ausencia de humedad y de nitrógeno, indicados por los valores positivos de las variables (X_3) (X_5) y (X_3X_5). Cuando la zeolita modificada está inmersa en un ambiente con dióxido de carbono (X_4, 0,46%) mejora la capacidad de adsorción en ausencia de humedad, en presencia de humedad la capacidad de adsorción se ve afectada (X_3X_4). En un ambiente de alta humedad, aumenta en más de 20 veces el riesgo de pérdida de su capacidad de adsorción de etileno, reduciéndose su operación a sólo 6 horas.

AGRADECIMIENTOS: Los autores agradecen al proyecto FONDECYT Regular 1170694 por el financiamiento otorgado.

REFERENCIAS:

1-FAO. La alimentación y la agricultura en América Latina y el Caribe. *Anuario estadístico*, pp. 23-26, 2014.

2-M. Hussain, S. Bensaid, F. Geobaldo, G. Saracco, N. Russo. Photocatalytic Degradation of Ethylene Emitted by Fruits with TiO_2 Nanoparticles. *Ind. Eng. Chem. Res*., 2011, 50 (5), pp 2536–2543

3-G. Jiexiang y T. Suren. The application of natural zeolita in China, Proceeding Intern. Congress Applied Mineralogy; ICAM' 93, Fremantle, *Wester Australia*, 1993.

4-V. Rodríguez Martínez y T. Cerón-Carillo, Atmósfera controladas: Principios, desarrollo y aplicaciones de esta la tecnología en alimentos, *Temas selectos de ingeniería de alimentos*, pp. 55-65, 2007.

ESTUDIO DEL USO DE RESIDUOS DE ALCACHOFA COMO AGENTE ADSORBENTE

Stefan Cobián[a] , María Paz Domínguez[a] , Jeamilette Mendoza [a]
[a] Departamento de Ingeniería Química y Ambiental, Universidad Técnica Federico Santa María.

INTRODUCCIÓN

El desarrollo de procesos de remoción de contaminantes de efluentes industriales, se ha estudiado ampliamente, destacándose para la remoción de compuestos orgánico la adsorción (Srinivasan and Viraraghavan 2010). Sin embargo el alto costo de adquisición y regeneración de adsorbentes convencionales como el carbón activado, ha incentivado a la búsqueda de nuevas alternativas de adsorbentes. Una de estas alternativas es el uso de residuos agrícolas como adsorbentes de bajo costo (Rafatullah et al. 2010). En este contexto y de acuerdo a las características de la alcachofa presentadas en la tabla 1 (Claus et. al, 2015) el objetivo del presente estudio consiste en evaluar el potencial de remoción de azul de metileno, en solución acuosa mediante residuos de alcachofa.

Tabla 1: análisis proximal (Claus et.al, 2015)

Sección	Humedad Inicial (g/100g)	Humedad final(g/100g)	Cenizas (g/100g)
Brácteas	80,65 ± 2,12	4,49 ± 0,01	5,37 ± 0,16
Corazón	88,44 ± 0,30	4,63 ± 0,06	12,32 ± 0,12
Espinas	80,98 ± 0,75	2,94 ± 0,09	7,31 ± 0,12

METODOLOGÍA:

Como adsorbente se utilizarán brácteas externas de alcachofa *Cynara scolymus*. El adsorbente fue lavado, secado durante 24 [h] a 80 [°C] (estufa Zhicheng, modelo ZXRD/ZXFD), para posteriormente realizar una molienda (procesadora de alimentos Moulinex, modelo la Moulinette XXL) y finalmente se realizó un tamizado, seleccionando un rango de tamaño de partícula para los experimento entre 1,19 y 2,38[mm]. Se realizaron experimentos en batch para determinar curvas de equilibrio (10 [mg/L] de azul de metileno y 5[g/L] de adsorbente) y curvas de adsorción (10, 30 y 50 [mg/L] de azul de metileno) para dos concentraciones distintas de adsorbente (5 y 10 [g/L]). En ambos casos la concentración de azul de metileno se determinó mediante espectrofotometría (UV-VIS, modelo OPTIZEN POP) utilizando el método de curva de calibración externa (ASTM. 2010). Los experimentos de equilibrio y adsorción se realizaron a agitación (150 [rpm]) (Shaker Dragon Lab modelo SK-O330-Pro) y temperatura (25°C) constante; las muestras fueron filtradas (filtro de nitrocelulosa 0,45 [μm], Sartorius) antes del análisis espectrofotométrico. Los experimentos de equilibrio se detuvieron cuando tres muestras consecutivas no presentaron diferencias significativas; los experimentos de adsorción se realizaron durante 24 horas. Las muestras fueron protegidas de la luz durante toda la experimentación para evitar la degradación del azul de metileno.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN:

La figura 1 presenta la curva de equilibrio obtenida de acuerdo a las condiciones presentadas en la metodología. En ella se observa un baja signficativa de la concentración de azul de metileno para las 4 primeras horas, posteriormente la pendiente se suaviza hasta no presentar diferencias significativas después de 14 horas.

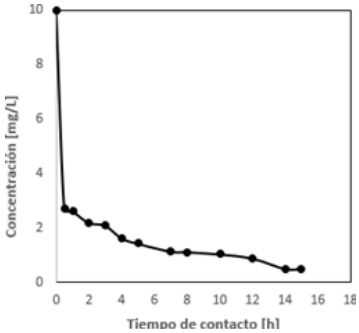


Figura 1: Curva de equilibrio

El porcentaje de remoción de azul de metileno estimado en base a la diferencia entre concentración inicial y de equilibrio, entrega un valor aproximado de 95%.
Los resultados de los experimentos de adsorción mostraron que no existían diferencias significativas entre los valores máximos de remoción para 5 y 10 [mg/L] de adsorbente, con resultados de 93 y 94 % respectivamente.

Las isotermas de adsorción para 5 y 10 [mg/L] de residuo (Figura 2), muestran un mejor ajuste al modelo de Frendlich (R^2=0.998). En tanto que el análisis respecto de las isotermas de Giles indica que para el caso de 5[mg/L] es de categoría C1 en tanto que para 10 [mg/L] es del tipo L2. Indicando una adsorción en monocapa.

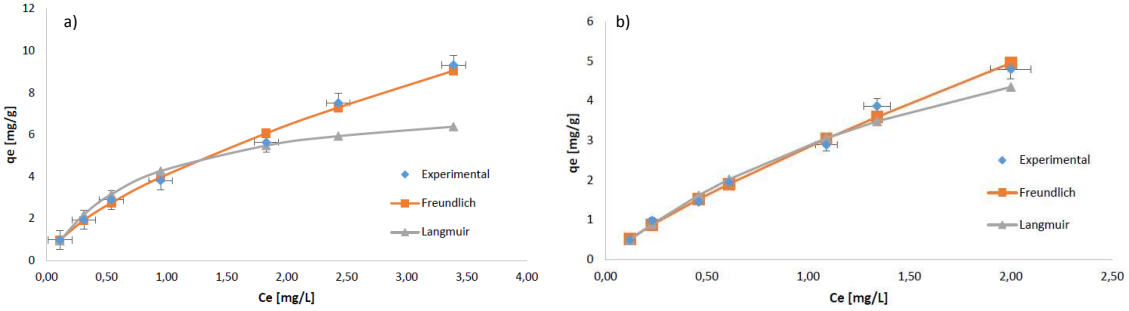


Figura 2: Curva de adsorción azul de metileno con (a) 5 y (b) 10[mg/L] de adsorbente

CONCLUSIONES:

Existe un alto porcentaje de remoción a bajas concentraciones de azul de metileno. Mediante el análisis de las isotermas respecto de los modelos de Langmuir y Freundlich, además de la clasificación cualitativa de Giles, se establece que el tipo de adsorción se realiza en mono capa. Finalmente se observa que el incremento de adsorbente, para las condiciones analizadas, no representa un incremento significativo en los porcentajes de remoción

AGRADECIMIENTOS: Proyecto PI_L_17_14 de la Dirección General de Investigación y Post-Grado de la Universidad Técnica Federico Santa María por financiar este trabajo.

REFERENCIAS:

1- Thiago Claus, Swami A. Maruyama, Sylvio V. Palombini, Paula F. Montanher, Elton G. Bonafe, Oscar de Oliveira Santos Junior, Makoto Matsushita, Jesuí V. Visentainer. 2015. “Chemical characterization and use of artichoke parts for protection from oxidative stress in canola oil.” Food Science and Technology 61 (2015) 346e351
2- Srinivasan, Asha, and Thiruvenkatachari Viraraghavan. 2010. “Decolorization of Dye Wastewaters by Biosorbents: A Review.” Journal of Environmental Management 91(10): 1915–29. http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.201 0.05.003.
3- Rafatullah, Mohd, Othman Sulaiman, Rokiah Hashim, and Anees Ahmad. 2010. “Adsorption of Methylene Blue on Low-Cost Adsorbents: A Review.” Journal of Hazardous Materials 177(1– 3): 70–80.

BIOADSORCIÓN CONTINUA DE AZUL DE METILENO MEDIANTE CÁSCARA DE BANANA

Jennifer Yhon[a], María Paz Domínguez[a]
[a] Departamento de Ingeniería Química y Ambiental, Universidad Técnica Federico Santa María, Campus San Joaquín

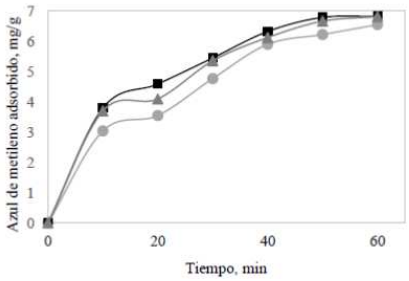
INTRODUCCIÓN

Dentro de las distintas técnicas para la eliminación de tintes de las aguas residuales se encuentra la adsorción, la cual es ampliamente utilizada por presentar su alta versatilidad operacional y bajas emisiones, siendo el adsorbente más utilizado el carbón activado. Sin embargo, su elevado costo inicial y de regeneración ha motivado estudios de adsorbentes alternativos, entre los que se encuentran los bioadsorbentes de bajo costo (Achak, et al., 2009). En base a lo anterior, el objetivo del presente estudio es determinar el potencial de remoción de azul de metileno en flujo continuo mediante bioadsorción con cáscara de banana (*Musa paradisiaca L.*),

METODOLOGÍA:

El adsorbente utilizado *(Musa paradisiaca* L.) fue lavado y luego se cortó en trozos cuadrados de 2 cm, los cuales se secaron a 100°C durante 24 h (Annadurai, et al., 2002). El adsorbente seco fue molido para finalmente realizar una selección de tamaño, mediante tamizado. Se realizan estudios en batch para determinar el efecto del pH (500 rpm, 1 h, 0,1 g de bioadsorbente en 50 mL de solución de 20 mg/ L de azul de metileno, pH entre 4, 6 y 9,8). Los experimentos de adsorción continua se realizaron en una columna de vidrio cilíndrica (3,5 cm de diámetro interno y 65 cm de altura), a un flujo descendente de azul de metileno (40 mg/L) de 10 mL/ min. Se analizaron los efectos de (i) altura de lecho; (ii) tamaño de partícula del bioadsorbente. Además, se realizó una adsorción continua (48 h, altura de lecho de 5 cm, tamaño de partícula entre 0,08–0,3 mm) para determinar tiempo de saturación. La concentración de azul de metileno se determinó mediante espectrofotometría utilizando el método de curva de calibración externa. Las muestras fueron protegidas de la luz durante toda la experimentación.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN:



La figura 1 (proceso batch) muestra que no hay diferencias significativas respecto del efecto del pH cuando se alcanza el equilibrio, sin embargo se identifica un pH óptimo de 6. La disminución asociada al incremento de pH por sobre este valor puede explicarse por qué a pH más bajo, los iones H^+ pueden competir con el colorante por los sitios de adsorción, inhibiendo así la adsorción (Annadurai, 2002).

Fig. 1. Efecto del pH en adsorción del azul de metileno: ● pH=4; ■ pH=6; ▲ pH=9,8.

Los experimentos de remoción en continuo (figura 2 y 3) indicaron que los mejores resultados se obtuvieron para una altura de lecho de 7,5 cm y un tamaño de partícula entre 0,08 y 0,3 mm, con valores de 85 y 88% respectivamente. Estos resultados son mejores que

los reportados para similares condiciones de experimentación con biomasas como hoja de jaca (Uddin, et al., 2009)

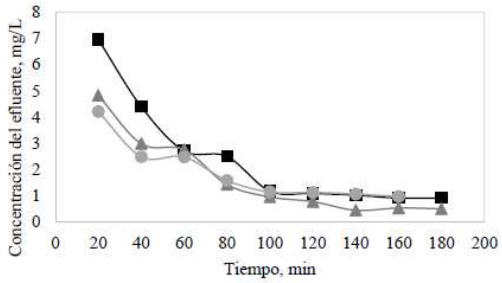


Fig. 2. Concentración de azul de metileno en el efluente en función del tiempo, a diferentes alturas de lecho (tamaño de partícula: 0,8–2 mm): ■ 5 cm; ▲ 7,5 cm; ● 10 cm.

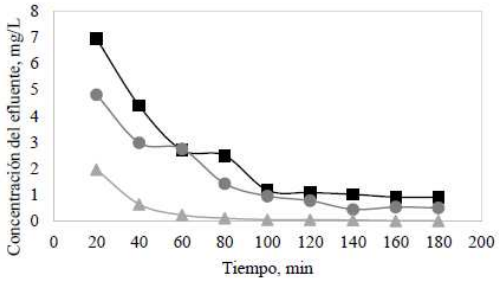


Fig. 3. Concentración de azul de metileno en el efluente en función del tiempo, a diferentes tamaños de partícula (altura del lecho: 5 cm): ■ 0,8–2 mm; ● 0,3–0,8 mm; ▲ 0,08–0,3 mm.

La figura 4 muestra la curva de ruptura experimental y teórica (modelo de Thomas). En ambos análisis se determina que el tiempo de saturación es de 53 h, con un valor máximo de remoción de 22 mg de azul de metileno por gramos de bioadsorbente. Este valor es mayor o similar al reportado para iguales de condiciones de operación para remoción de azul de metileno utilizando otros biosorbentes (Han, et al., 2007) (Song, et al.,2011) (Ahmad, et al., 2009).

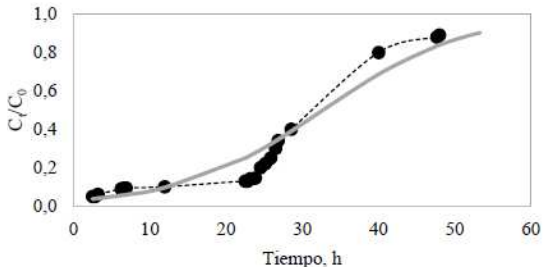


Fig. 4. Curva de ruptura para la adsorción de azul de metileno en cáscara de banana: ● curva experimental; - curva teórica obtenida del modelo de Thomas.

CONCLUSIONES:

Se identificaron las condiciones óptimas de adsorción en lecho fijo para cascara de banana como adsorbente (altura: 7,5 cm; pH:6; tamaño de particula entre 0,08 y 0,3 mm), obteniéndose un porcentaje de remoción del tinte de 88,4%. Se determinó mediante curva de ruptura un tiempo de saturación de 53 h, con una capacidad total de adsorción de 25,4 mg/g. La curva de ruptura experimental se ajusta al modelo de Thomas.

AGRADECIMIENTOS: Proyecto PI_L_17_14 de la Dirección General de Investigación y Post-Grado de la Universidad Técnica Federico Santa María por financiar este trabajo.

REFERENCIAS:

1- Achak, M., Hafibi, A., Ouazzani, N., Sayadi, S., and Mandi,L. (2009). Low cost biosorbent “banana peel” for the removal of phenolic compounds from olive mill wastewater: Kinetic and equilibrium studies. Journal of Hazardous Materials, 166, 117–125.
2- Annadurai, G., Juang, R.S., and Lee, D.J. (2002). Use of cellulose-based wastes for adsorption of dyes from aqueous solutions. Journal of Hazardous Materials, B92, 263–274.
3- Uddin, M., Rukanuzzaman, M., and Maksudur R, M. (2009). Adsorption of methylene blue from aqueous solution by jackfruit (Artocarpus heteropyllus) leaf powder: A fixed-bed column study. Journal of Environmental Management, 90, 3443–3450.
4- Han, R., Wang, Y., Yu, W., Zou, W., Shi, J., & Liu, H. (2007). Biosorption of methylene blue from aqueous solution by rice husk in a fixed-bed column. Journal of hazardous materials, 141(3), 713-718.
5- Song, J., Zou, W., Bian, Y., Su, F., & Han, R. (2011). Adsorption characteristics of methylene blue by peanut husk in batch and column modes. Desalination, 265, 119–125.
6- Ahmad, A. A., & Hameed, B. H. (2010). Fixed-bed adsorption of reactive azo dye onto granular activated carbon prepared from waste. Journal of hazardous materials, 175(1), 298-303.

DESULFURACIÓN Y DESNITROGENACIÓN POR ADSORCIÓN DE QUINOLINA Y 4,6-DMDBT SOBRE ALÚMINA MODIFICADA CON BORO Y NÍQUEL.

E. Camú[a], C. Matus[a], F. Ramirez[a], J. Ojeda[b], P. Baeza[a].
a. Instituto de Química, Pontificia Universidad Católica de Valparaíso, Casilla 4059, Valparaíso, Chile.
b. Universidad de Valparaíso, Casilla 92v, Valparaíso, Chile.

INTRODUCCIÓN:

La desulfuración por adsorción es considerada prometedora para llevar a cabo la remoción de azufre en los compuestos organosulfurados y organonitrogenados presentes en los derivados petrolíferos, ya que puede ser realizada a presión y temperatura ambiente, y en ausencia de hidrógeno[1]. Por otro lado, en reacciones de hidrodesulfuración e hidrodesnitrogenación se ha comprobado que la incorporación de boro sobre alúmina mejora la actividad de los catalizadores utilizados en este proceso, debido a la mejora de dispersión del metal activo sobre la superficie[2]. Aún más en los procesos de adsorción se ha verificado que la incorporación de níquel mejora la adsorción de estos contaminantes debido a procesos de π-complejación entre la molécula de interés y el metal. En este trabajo se estudió la remoción por adsorción de quinolina y 4,6-dimetildibenzotiofeno en sistema continuo utilizando adsorbentes basados en boro y níquel.

METODOLOGÍA:

Los adsorbentes fueron prepararon mediante el método de impregnación en exceso de solvente, utilizando H_3BO_3 hasta obtener contenidos de 0,4% de boro. La incorporación de níquel se realizó mediante impregnación sucesiva, para ello se tomó la cantidad necesaria de $Ni(NO_3)_2$ x $6H_2O$ para obtener porcentajes de un 4% p/p. Los adsorbentes fueron caracterizados por adsorción-desorción de N_2, acidez superficial, migración electroforética (ME) y difracción de rayos X (DRX). Los estudios de adsorción se realizaron en sistema de flujo continuo utilizando 500 mg de adsorbente y una alimentación artificial compuesta de una mezcla de 250 ppm de quinolina y 4,6-DMDBT en isooctano. La capacidad de adsorción (q_e), fue determinada a partir de la integración del área de las curvas de adsorción.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN:

Los resultados de caracterización de los adsorbentes se muestran en la tabla 1.

Tabla 1: Resultados de caracterización de área específica (S_{BET}), volumen de poro (V_p), diámetro de poro (D_p), fuerza ácida (FA) y migración electroforética (ME), para los adsorbentes modificados con boro y níquel

Adsorbente	S_{BET} ($m^2\ g^{-1}$)	Vp ($cm^3\ g^{-1}$)	Dp (nm)	FA (mV)	PIE (pH)
γ-Al_2O_3	213	0.49	6.8	-61.7	8.02
B(0.4) γ-Al_2O_3	170	0.44	8.2	-33.1	7.93
Ni(4.0) γ -Al_2O_3	209	0.45	6.9	-6.8	6.80
Ni(4.0) B(0.4) γ-Al_2O_3	197	0.54	10.8	-27.5	7.25

La incorporación de boro y níquel (por separado), genera en la alúmina una disminución en el área específica, debido a la obstrucción de los poros que posee este material. Con respecto a la fuerza ácida, esta aumenta con la incorporación de estos elementos, debido a la formación de especies de BO_3^{-3} y Ni^{+2}, respectivamente. La disminución del PIE de alúmina, se explica por la formación de especies de óxido de boro y del tipo aluminato de níquel. Para el adsorbente mixto, una disminución del área específica, aumento del volumen y diámetro de poro son observados, debido a la formación de especies de Ni y B de mayor tamaño que presentan poros más grandes. Para los resultados de fuerza ácida y PIE, se obtienen valores intermedios con respecto a la incorporación de elementos por separado, este resultado es algo esperado, teniendo en cuenta que la formación de especies de NiB sobre la superficie, las que fueron observadas por DRX.

La figura 1 muestra los resultados de capacidad de adsorción para los adsorbentes estudiados en el tratamiento de 4,6-DMDBT y Quinolina, como se observa las mayores capacidades de adsorción son obtenidas para el adsorbente compuesto de 4% Ni soportado en alúmina, esto debido a los propiedades del Ni para poder llevar a cabo el proceso de π-complejación en las moléculas estudiadas.

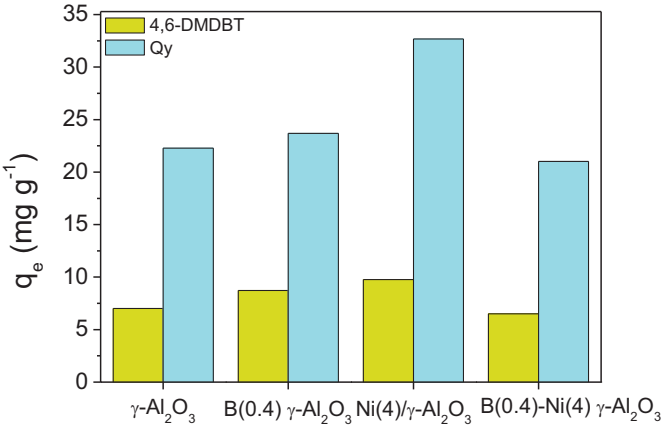


Figura 1: Capacidad de adsorción de los adsorbentes modificados con boro y níquel.

CONCLUSIONES:

Contrario a lo esperado, la utilización de un sistema mixto de boro y níquel, no provoca una mejora en la adsorción de las moléculas estudiadas, esto puede deberse a varios factores, dentro de los cuales se destacan, que la incorporación de boro (al ser tan baja) no mejora la dispersión del metal sobre la superficie. Por otro lado, el hecho de que la acidez disminuya con respecto a la alúmina modificada con níquel, hace que una menor cantidad de sitios se encuentren disponibles para la adsorción de estas moléculas. Finalmente, el aumento del diámetro de poro, puede generar que exista una débil interacción entre la superficie del adsorbente y las moléculas estudiadas.

AGRADECIMIENTOS: Proyecto Fondecyt N°1140808, Beca CONICYT N° 21130871.

REFERENCIAS:

1- A. Zhou, X. Ma, C. Song; J. Phys. Chem. B 110 (2006) 4699-4707.
2- Y. Saih, K. Segawa; Appl. Catal. A: Gen. 353 (2009) 258–265.
3- R.L. Cordero, F.J. Gil Llambías, J.M. Palacios, J.L.G. Fierro, A.L. Agudo, Appl. Catal. 56 (1989) 197–206.

DETERMINACIÓN DEL POTENCIAL DE REMOCIÓN DE AZUL DE METILENO EN SOLUCIÓN ACUOSA DE HUESO DE PALTA Y CARBÓN DE CUESCO DE PALTA

Efren Osorio[a], María Paz Domínguez[a], Néstor Escalona[b], Jeamilette Mendoza[a], Iván Cornejo[a], Patricio Nuñez[a]

[a] Departamento de Ingeniería Química y Ambiental, Universidad Técnica Federico Santa María, Campus San Joaquín

[b] Departamento de Ingeniería Química y Ambiental, Ingeniería Química, Pontifica Universidad Católica de Chile.

INTRODUCCIÓN

Una metodología ampliamente utilizada para el tratamiento de residuos industriales líquidos es la adsorción, por reportar altos rendimientos y versatilidad. Uno de los adsorbentes más cotizados industrialmente es el carbón activado, sin embargo, su costo elevado costo de adquisición y regeneración fomentado el interés en investigar la capacidad de materiales de bajo costo, por ejemplo biomasa proveniente de residuos agroindustriales. Diversas publicaciones indican buenos resultados para estos materiales, ya sea sin tratamiento, como carbón y carbón activado. En base a los datos presentados en la tabla 1 (Sánchez et.al, 2017), este trabajo tiene por objetivo evaluar el potencial de adsorción de azul de metileno en solución utilizando como adsorbente hueso de palta y carbón obtenido a partir de esta materia prima.

Tabla 1: Análisis elemental y proximal de hueso de palta y carbones, % p/p en base seca (Sánchez et.al, 2017)

Material	C	H	N	Oa	O/C	H/C	Mat. Volátil	Carbono fijo	Cenizas
Hueso	46,0	7,0	0,8	44,0	0,96	0,15	81,9	15,9	2,2
Carbón 400 ºC	69,7	4,2	1,5	18,0	0,26	0,06	30,7	62,7	6,6
Carbón 500 ºC	75,3	3,3	1,8	11,2	0,15	0,04	20,5	71,0	8,5

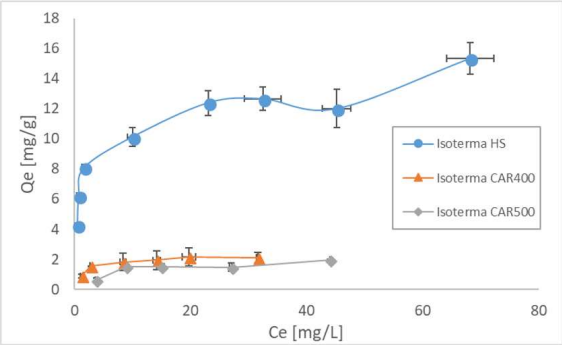
METODOLOGÍA:

En este estudio se utilizó como adsorbente hueso de palta (*Persea Americana*) de variedades Hass y Fuerte, de diámetro nominal entre 1,180 y 0,71 mm, lavado, y secado (24 horas a 70 ºC). Se realizaron experimentos con la materia prima y carbones (rampa de calentamiento de 20 ºC/min, 1 hora de tiempo de residencia a temperatura máxima y 50 sccm/min de nitrógeno en horno de lecho fijo cilíndrico) a 400 y 500 °C. Los adsorbentes fueron caracterizados a través, punto de carga cero e isoterma de adsorción/desorción de nitrógeno. Se realizarón experimentos de cinética de adsorción en batch (concentración: 18 mg/L; razón sólido/líquido: 2 g/L) e isotermas de adsorción/desorción en fase acuosa. La concentración de azul de metileno se midió a través de espectrofotometría.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN:

El análisis de punto de carga cero indicó valores de 5,3 para el hueso de palta y de 9,8 y 9,3 para los carbones obtenidos de esta materia prima a 400 y 500 ºC respectivamente. El análisis de adsorción y desorción de N_2 mostrarón que todos los materiales son del tipo mesoporoso, con áreas que no superan los 10 m^2/g, muy por debajo de los valores reportado en literatura (Djilani et al., 2012). La baja área específica de los materiales podría estar relacionada a la no activación del material y a la presencia de aceites. Se determina un

tiempo de equilibrio de entre 12 y 15 horas para todos los materiales analizados. Sin embargo, se observan diferencias en la adsorción de azul de metileno para los distintos adsorbentes analizados; en el caso de la materia prima sin carbonizar se ajusta mejor a una cinética de pseudo-segundo orden, mientras que el material carbonizado a una de pseudo-segundo orden.



La figura 1 muestra los resultados de las isotermas de adsorción para los materiales analizados. Se observa una alta dispersión en la curva de adsorción de hueso de palta, respecto de los carbones, lo que da cuenta de la heterogeneidad del material, que se reduce por efecto, por la descomposición térmica de los sitios de adsorción en los carbones.

Figura 1: Isoterma de adsorción para hueso de palta (HS) y carbones de este material obtenidos a 400 (CAR400) y 500 ºC (CAR500)

Se observa una baja eficiencia de remoción de los carbones, que podría estar asociada a una baja proporción de sitios con carga negativa, por la cercanía entre los valores de punto de carga cero y el pH de las soluciones analizadas (entre 7,6 a 8,2) volviendo la solución poco activa respecto de intercambio de cargas, generando que el material sin carbonizar presentara un potencial de remoción 7 veces mayor que los carbones. La mayor actividad de la materia prima cruda se podría asociar al efecto de cargas superficiales de grupos presentes en el material que se descomponen durante el proceso de carbonización (Djilani et al., 2012). Además la presencia de aceites de pirólisis en los carbones, podrían disminui el área efectiva de adsorción del material.

CONCLUSIONES:

El hueso de palta presenta un alto potencial (7 veces mayor) de remoción de azul de metileno respecto de los carbones obtenidos a partir de esta misma materia prima, a iguales condiciones. Este efecto podría atribuirse a la cercanía de los valores analizados respecto del punto de carga cero, lo que vuelve a la solución poco activa al intercambio de cargas, así como a la deposición de aceites de pirolisis, generados como parte del proceso de carbonización, en los poros. Se sugiere incluir un procedimiento de limpieza para los carbones generados a partir de esta biomasa en futuras investigaciones.

AGRADECIMIENTOS: Proyecto PI_L_17_14 de la Dirección General de Investigación y Post-Grado de la Universidad Técnica Federico Santa María por financiar este trabajo.

REFERENCIAS:

1- Ali, I., & Gupta, V. K. (2007). Advances in water treatment by adsorption technology. Nature Protocols, 1(6), 2661–2667. https://doi.org/10.1038/nprot.2006.370
2- F. Sánchez, Araus K., Domínguez M.P., San Miguel G. (2017). Thermochemical Transformation of Residual Avocado Seeds:
3- Torrefaction and Carbonization. Waste and Biomass Valorization, 8, (7), 2495–2510
4- Djilani, C., Zaghdoudi, R., Modarressi, A., Rogalski, M., Djazi, F., & Lallam, A. (2012). Elimination of organic micropollutants by adsorption on activated carbon prepared from agricultural waste. Chemical Engineering Journal, 189–190, 203–212. https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.02.059

ESTABILIZACIÓN DE CATALIZADORES ENZIMÁTICOS MEDIANTE INMOVILIZACIÓN Y ENTRECRUZAMIENTO CON POLIETILENIMINA

OTTONE, Carminna[a]; ESPINOZA, Carolina[a]; MUÑOZ, Mariela[b], MESA, Mónica[a]; ROMERO, Oscar[a;] WILSON LORENA[a];

[a]Escuela de Ingeniería Bioquímica, Pontificia Universidad Católica de Valparaíso, Valparaíso, Chile.

[b]Grupo Ciencia de los Materiales, Instituto de Química, Universidad de Antioquia, Medellín, Colombia

carminna.ottone@pucv.cl

INTRODUCCIÓN

La inmovilización de las enzimas ha permitido su incorporación a distintos procesos industriales, debido a que de esta forma, los biocatalizadores pueden ser reutilizados. Sin embargo, la baja actividad y la moderada estabilidad de las enzimas son una desventaja al momento de su implementación industrial. Esto se hace más complejo en las enzimas multiméricas, donde el primer paso de inactivación es la disociación de sus subunidades, por la tanto, evitar la disociación de la enzima es el principal objetivo al momento de estabilizarlas[1]. Un grupo de enzimas multiméricas de interés para su uso en la industria farmacéutica son las deshidrogenasas. Por ejemplo, la formiato deshidrogenasa (FDH), alcohol deshidrogenasa (ADH) y glicerol deshidrogenasa (GDH) tienen dos, cuatro y ocho subunidades, respectivamente. Estas enzimas necesitan de cofactores de nicotinamida dinucleótidos, NAD(H), para catalizar la reacción. Sin embargo, el mayor problema para su implementación a nivel industrial, es su baja actividad y estabilidad cuando están inmovilizadas. La inmovilización y técnicas post-inmovilización, como recubrimiento o entrecruzamiento con polímeros, es la forma más común de estabilizar estas complejas enzimas[2]. Distintos estudios han demostrado que la inactivación de las enzimas multiméricas durante el proceso de inmovilización es el principal motivo de los bajos rendimientos de inmovilización[3].

El objetivo de este trabajo es evaluar el recubrimiento con polietilenimina (PEI) durante el proceso de inmovilización, de forma de prevenir la inactivación durante la inmovilización y aumentar el tiempo de vida media del biocatalizador.

METODOLOGÍA:

La actividad de los derivados enzimáticos de ADH, FDH y GDH se midió por espectrofotometría, mediante el aumento de la absorbancia a 340 nm debido a la producción de NADH a 30ºC y pH 7,0. La inmovilización de las enzimas se realizó en soportes de glioxil agarosa (Gx) con en tampón bicarbonato pH 10 por 1 hora. El entrecruzamiento con polietilenimina (PEI, PM=25.000) se realizó en una segunda etapa, incubando el catalizador en una solución de PEI 25 mg/mL pH 10 por 30 min, catalizadores Gx-PEI. El catalizador inmovilizado (con o sin PEI) se incubó en una solución de borhidruro de sodio 5 mg/mL por 15 min. El rendimiento de inmovilización (RI) se calcula según la ecuación 1:

$$RI = \frac{Actividad\ expresada}{Actividad\ contactada} x100, (\%)\ \text{Ec. 1}$$

La estabilidad térmica de los distintos catalizadores se realizó en condiciones no reactivas, mediante la medición de la actividad residual de los mismos incubados a 60ºC y pH 7,0. La interacción entre la enzima y el PEI fue analizada mediante el método de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC, TA instrument- Q100, USA) bajo atmósfera de nitrógeno. Se define el factor de estabilización (FE) como la fracción entre el tiempo de vida media de los catalizadores inmovilizados y el tiempo de vida media de la enzima libre.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN:

En la tabla 1 se observa un aumento en el rendimiento de inmovilización de los catalizadores entrecruzados respecto a los catalizadores sin PEI, esta diferencia se debe a un efecto protector del PEI durante la reducción de los catalizadores con borhidruro durante el proceso de inmovilización. Para aislar el efecto protectivo del PEI y evitar las restricciones difusionales al interior de la partícula, se utilizó una carga enzimática baja, de 1 $mg_{enzima}/g_{soporte}$. La ausencia de restricciones difusionales se demostró mediante la ruptura de las partículas de agarosa (en condiciones no inactivantes, pH 7 y 4 ºC), donde no hubo una variación de la actividad en el tiempo.

El efecto protectivo del PEI también se observa en las pruebas de estabilidad de los catalizadores, donde FDH muestra el mayor FE, ver tabla 1.

Tabla 1: Rendimiento de inmovilización de deshidrogenasas multiméricas en soportes de agarosa glioxil con y sin entrecruzamiento con polietilenimina.

	RI (%)		FE	Actividad (UI/g)
Enzima/Soporte	Gx	Gx-PEI	Gx-PEI	Gx-PEI
FDH	19,0	86,5	27	3,09
ADH	25,7	50,8	5	3,05
GDH	27,8	51,9	6	3,37

Las pruebas de DSC confirman los resultados obtenidos con las pruebas de estabilidad. De las curvas DSC de los catalizadores sin PEI, se observa un peak a 130 ºC, el cual está asociado a la temperatura de desnaturalización de las proteínas (Tm). Con los catalizadores entrecruzados con PEI, se observa un desplazamiento de 10 ºC de la Tm hacia mayores temperaturas, confirmando un efecto protector del PEI.

CONCLUSIONES:

En conclusión, este trabajo muestra una estrategia de estabilización de la estructura cuaternaria de la ADH, FDH y GDH. El entrecruzamiento con PEI resulta ser eficaz para mantener unidas a las distintas subunidades de las enzimas inmovilizadas, lo que se refleja en los mayores rendimientos de inmovilización y en la mayor estabilidad térmica.

AGRADECIMIENTOS: Proyectos FONDECYT 3170258 y 3160272.

REFERENCIAS:

1- R. Fernandez-Lafuente, Enzyme Microb. Technol. 2009, 45, 405-475
2- C. Ottone et al., Applied Microbiology and Biotechnology. 2018, 102, (1), 237–247
3- J.M. Bolivar et al., Biomacromolecules 2009 10, 742–747

Transformation of CO_2 by Main Group Catalysts

Nery Villegas-Escobar[a,b], Henry F. Schaefer III[b*] and Alejandro Toro-Labbé[a*]
[a]Laboratorio de Química Teórica Computacional (QTC), Facultad de Química, Pontificia Universidad Católica de Chile, Casilla 306, Correo 22 Santiago, Chile. [b]Center for Computational Quantum Chemistry, University of Georgia, Athens, Georgia 30602 USA.

INTRODUCCIÓN:

Metales de transición (MT) han dominado la inmensa mayoría de reacciones en catálisis química. Sin lugar a duda, transformaciones químicas finas pueden ser llevadas a cabo y controladas por medio del cambio del centro metálico, impedimento estérico de los ligantes, solvente, entre otros factores. Desventajas de la catálisis homogénea de MT son la dificultad de recuperar el catalizador del medio de reacción y el alto costo y elevada toxicidad de los MT cuando estos son comparados con los elementos del grupo principal.

Roesky et. al. sintetizó complejos basados en Ge(II) y Sn(II) usando como ligando NacNac (NacNac = [ArNC(Me)CHC(Me)NAr]− with Ar=2,6−iPr$_2$C$_6$H$_3$), el cual fue capaz de activar diversos enlaces insaturados, en especial CO_2[1]. El objetivo de nuestro trabajo es el estudio teórico del mecanismo de activación de CO_2 por medio del catalizador mostrado en la Figura 1. Con la finalidad de estudiar el ciclo catalítico, pinacolborano (HBpin) será usado para recuperar el catalizador. Reacciones con H_2 y $SiHF_3$ han sido reportadas, las cuales serán comparadas con los resultados presentados en este estudio[2]. La importancia del uso de elementos del grupo principal como catalizadores, es que ellos lleguen a ser sucesores de los tan ampliamente usados MT.

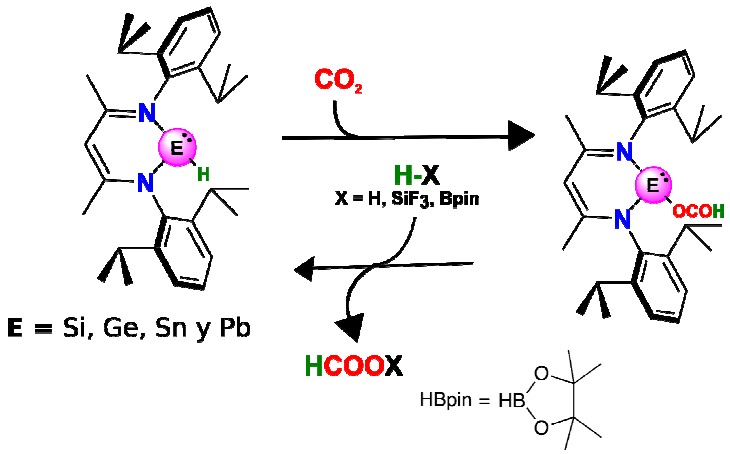


Figura 1: Esquema de transformación de CO_2 por elementos del grupo principal.

METODOLOGÍA:

Los cálculos de optimización de geometrías fueron llevados a cabo usando la metodología M06-2X/6-31G(d,p). El set de bases LANL2DZ fue utilizada para Si, Ge, Sn y Pb. Cálculos de frecuencias fueron llevados a cabo con la finalidad de comprobar que las especies optimizadas corresponden a puntos estacionarios o estados de transición. Cálculos de estructura electrónica fueron llevados a cabo en el programa *Gaussian09*.

RESULTADOS Y DISCUSIONES:

El mecanismo de activación de CO_2 propone que este gas puede enfrentar de dos maneras al complejo: por el frente (**R1**) o por el lado posterior (**R2**). Por otro lado, en la serie estudiada (Si − Pb), se encontró que a medida que se desciende en el grupo 14, la barrera de activación va disminuyendo considerablemente, haciendo del complejo basado en Pb un buen candidato para estas aplicaciones. Nuestros resultados apuntan a que la causa que provoca este descenso considerable de la energía de activación corresponde a la polaridad del enlace M−H. A medida que el enlace se hace más polar, menor es la energía de activación. Este resultado se encontró al enfrentar las energías de activación con un índice de polaridad de enlace $\Delta Q_{M\text{-}H}$ propuesto por nosotros (Figura 2)[3].

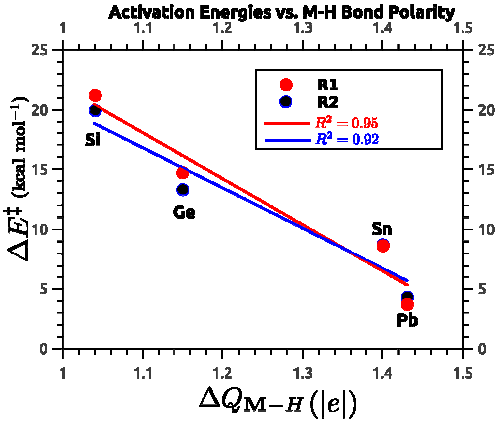


Figura 2: dependencia lineal entre energías de activación y polaridad del enlace M−H.

Con respecto a la etapa de recuperación del catalizador se encontró que a medida que se desciende en el grupo 14, el mecanismo posee nuevas etapas, haciendo el proceso mucho mas viable energéticamente.

CONCLUSIONES:

Se encontró una tendencia en reactividad de los catalizadores hacia la activación de CO_2, la cual tiene estrecha relación con la polaridad del enlace M-H en cada uno de los catalizadores. Además, en términos energéticos se encontró que a medida que se desciende del grupo, el ciclo catalítico se hace mucho más probable que tome lugar, incluso a temperatura ambiente. Los resultados sugieren que Sn y Pb son potenciales candidatos en aplicaciones de transformación de CO_2.

AGRADECIMIENTOS: Proyecto FONDECYT 1181072, beca Doctorado CONICYT 21121277 y National Science Foundation, Grant CHE-1661604.

REFERENCIAS:

1- Mandal, S. K.; Roesky, H. W. *Acc. Chem. Res.* **2011**, 45, 298–307.
2- Takagi, N.; Sakaki, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 8955−8965.
3- Villegas-Escobar, N.; Ortega, D. E.; Cortés-Arriagada, D.; Duran, R.; Yepes, D.; Gutiérrez-Oliva, S.; Toro-Labbé, A. *J. Phys. Chem. C* **2017**, 121, 12127–12135.

SÍNTESIS DE COMPLEJOS TETRA Y PENTA - COORDINADOS DE ALUMINIO CON LIGANDO AMIDINATO DERIVADO DE FERROCENO Y SU APLICACIÓN EN LA SÍNTESIS DE CARBONATOS CÍCLICOS A TRAVÉS DE LA TRANSFORMACIÓN CATALÍTICA DE CO_2

Y. Rios[a], A. Acuña[a], H. Sánchez[b], Ma. C. V. Ortega Alfaro[b], J. López Cortés[b], R. Rojas[a]
[a] Pontificia Universidad Católica de Chile, Santiago, Casilla 306, Chile. [b] Universidad Nacional Autónoma de México, Cuidad de México, C.P. 04510, México.

INTRODUCCIÓN

En la actualidad, la química del CO_2 ha cobrado gran relevancia industrial y ambiental ya que este gas de efecto invernadero se está viendo como una fuente de carbono alternativa para la obtención de diversos productos químicos de alto valor agregado. Una de las reacciones más prometedoras en esta área es la formación de carbonatos cíclicos o policarbonatos a través de la reacción de CO_2 con epóxidos en donde varias estrategias catalíticas se han implementado para la optimización de este tipo de sistemas[1]. Uno de los resultados más significativos se ha generado a través de la incorporación del fragmento ferrocenilo a diferentes tipos de ligandos, reportándose para aquellos tipo "salen" actividades prominentes hacia la obtención de polímeros biodegradables a partir de láctidas y epóxidos, en donde la funcionalidad redox ha permitido modular eficientemente diferentes aspectos catalíticos[2].

Por tal motivo, en este trabajo se reporta una ruta de síntesis eficiente para la obtención de complejos de aluminio de la forma $\mathbf{L_1}AlMe_2$ (**1**) y $(\mathbf{L_1})_2AlMe$ (**2**) con el ligando amidinato derivado de ferroceno de la forma $Fc((NHCH_3C)=N)Ar_2$ (Fc = Ferroceno y Ar_2=2,6-diisopropilfenil) ($\mathbf{L_1}$)) con el fin de analizar como los diferentes modos de coordinación del aluminio y las propiedades redox del fragmento ferrocenilo afectan las propiedades catalíticas de este tipo de complejos hacia la síntesis de carbonatos cíclicos y/o policarbonatos a partir de CO_2 con diferentes epóxidos.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN:

La síntesis de $\mathbf{L_1}$ se llevó a cabo a través de una reacción de condensación entre el aminoferroceno[3] y el respectivo cloruro de imidoilo[4] logrando un rendimiento del 83% (**Figura 1a**). El espectro ^{1}H RMN para este ligando (**Figura 1b, línea roja**) muestra un singlete ancho a 8.20 ppm perteneciente al protón N-H del grupo amidínico mientras que en la zona comprendida entre 3.9 y 4.8 aparecen las señales debidas a los ciclopentadienilos del fragmento ferrocenilo.

La síntesis de los complejos de aluminio **1** y **2** se llevó a cabo por medio de la reacción directa de protonólisis entre $\mathbf{L_1}$ y el alquilo de aluminio $Al(CH_3)_3$ (TMA) (**Figura 1a**). La **Figura 1b** nos muestra los espectros ^{1}H RMN para **1** y **2**. En estos se puede evidenciar la formación de los respectivos complejos a través de la desaparición de la señal correspondiente al protón N-H del fragmento imínico de $\mathbf{L_1}$ y la aparición de un singlete correspondiente al fragmento – CH_3 para $AlMe_2$ (**1**) y AlMe (**2**) a desplazamientos de –0.11 y 0.24 ppm, respectivamente. Adicionalmente, los estudios DRX nos permiten concluir los diferentes modos de coordinación para estos complejos. En donde **1** presenta

un modo de coordinación k^2-NN mientras que el complejo **2** presenta un centro de aluminio pentacoordinado.

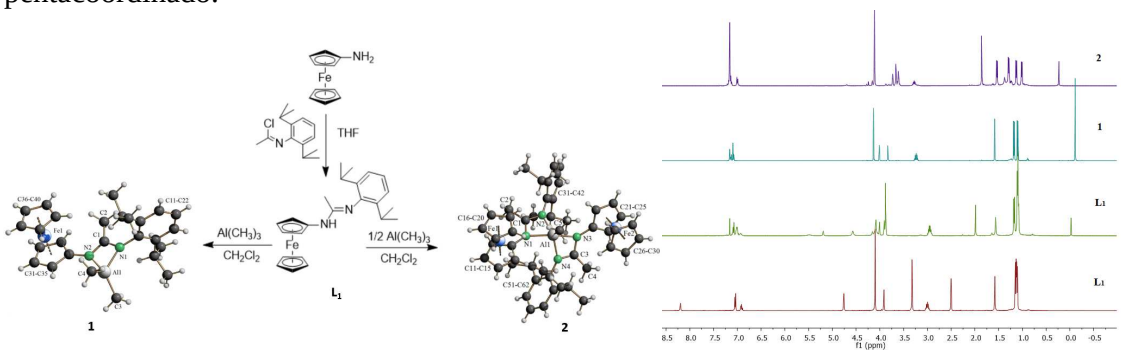


Figura 1. a) Esquema general de síntesis para el ligado $\mathbf{L_1}$ y los complejos **1** y **2**. **b)** Espectros ^{1}H RMN para $\mathbf{L_1}$ en DMSO-d_6 (línea roja) y C_6D_6 (línea verde), para **1** (línea azul) y para **2** (línea morada) en C_6D_6.

Finalmente, los complejos **1** y **2** fueron probados para la síntesis y optimización de carbonato de estireno a partir del respectivo óxido empleándose diferentes % mol de Bu_4NI como co-catalizador a 80 °C y 1 bar de presión de CO_2. Particularmente a 1.7 % mol de catalizador y co-catalizador, **1** obtuvo una conversión levemente mayor (81%) a **2** (74%) para la formación de este carbonato. Por tal razón, se realizó un estudio de reactividad más completo con **1** empleando diferentes epóxidos terminales, encontrándose para todos los casos la formación selectiva del respectivo carbonato cíclico. Así mismo, se discutirá como se ve afectada la actividad catalítica por la modulación de las propiedades redox del fragmento ferrocenilo.

CONCLUSIONES:

En este trabajo se sintetizó el ligando amidínico derivado de ferroceno ($\mathbf{L_1}$), el cual se empleó a su vez para la obtención de los complejos mononucleares de aluminio **1** y **2**, los cuales presentaron diferentes modos de coordinación. Particularmente, el centro metálico de aluminio en **1** posee una coordinación tetraedral k^2-NN mientras que **2** posee un centro metálico de aluminio pentacoordinado. Ambos complejos (**1** y **2)** fueron empleados para la síntesis de carbonato de estireno empleando Bu_4NI como cocatalizador. Encontrando que **1** posee una actividad levemente mayor a **2**, por lo cual es posible concluir que el modo de coordinación del centro metálico activo no tiene un impacto tan significativo en su actividad catalítica.

AGRADECIMIENTOS: Proyecto FONDECYT 1161091, A. Acuña agradece a la Beca VRI para Alumnos de Doctorado UC e Y. Rios agradece igualmente a la Beca VRI para Alumnos de Doctorado UC, a la Beca Doctoral CONICIT N° 21182120 y al Instituto de Química de la UNAM.

REFERENCIAS:

1- Castro-Osma J.; Alonso-Moreno C.; Lara-Sánchez A.; Martinez J.; North M.; Otero A. Catal. Sci. Technol. 4 (2014) 1674.
2- Quan S.; Wuang X.; Zhang W.; Diaconescu P. Macromolecules. 49 (2016) 6768.
3- Monserrat N., Parkins A. W., Tomkins A. R. J. Chem. Res., Synop., (1995) 336.
4- Boeré R. T., Klassen V., Wolmershäuser G. J. Chem. Soc., Dalton Trans. 0 (1998) 4147.

MODIFICACION DE rGO POR $B(C_6F_5)_3$ PARA GENERAR SINGLE-SITE LEWIS ACID ≡rGO-O-$B(C_6F_5)_2$ COMO COACTIVADOR DE COMPLEJOS DE NIQUEL, PARA PRODUCIR NANOCOMPOSITOS rGO-PE ALTAMENTE DISPERSOS

Sebastián Correa[a], René Rojas[a]
[a] Pontificia Universidad Católica de Chile

INTRODUCCIÓN

La búsqueda de nuevos materiales que presenten nuevas propiedades térmicas, mecánicas y eléctricas ha estado enfocada en la incorporación de materiales inorgánicos tales como, arcilla, silica, TiO_2, nanopartículas metálicas, nanotubos de carbono, rGO, etc. Una de las técnicas mas prometedoras para la generación de materiales híbridos inorgánico-orgánico con características de nanocompositos es la polimerización *in situ*, y particularmente donde la carga inorgánica es capaz de activar el compuesto organometálico, iniciando la polimerización desde el seno de si misma, favoreciendo la dispersión del material inorgánico.[1]

RESULTADOS Y DISCUSIÓN:

Previo a la modificación con $B(C_6F_5)_3$, rGO fue caracterizado mediante Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos-X (XPS), con el propósito de direccionar y optimizar las reacciones. El análisis porcentual de los grupos funcionales reveló una mayor proporción de grupos hidroxi en la superficie de rGO. Por lo cuál, sumado a los los antecedentes sobre la reacción heterogénea de grupos SiOH de sílice con $B(C_6F_5)_3$ para formar Si-O-$B(C_6F_5)_2$ reportada recientemente por Scott y colaboradores,[2] se procedió a la modificación química del rGO con $B(C_6F_5)_3$ para formar rGO-O-$B(C_6F_5)_2$ (Figura 1).

Para corroborar la presencia del sitio ácido de Lewis –O-$B(C_6F_5)_2$ en el sólido éste se caracterizó por XPS, ^{11}B, ^{19}F MAS RMN. El análisis XPS reveló la reactividad de los grupos hidroxilo, junto con la formación del enlace B-O (288.2 eV). Para determinar la geometría del nuevo sitio ácido de Lewis, se realizó un estudio mediante ^{11}B MAS RMN. Como se observa en la Figura 1, el espectro de boro muestra una señal ancha entre 40 y - 20 ppm con un peak a 13 ppm y una constante cuadrupolar de aproximadamente 2,6 MHz. La cual es consistente con un boro tri-coordinado.

Habiendo corroborado la formación y geometría del nuevo sitio –O-$B(C_6F_5)_2$, se realizó la heterogenización de dos precatalizadores, α-iminocarboxamidinato y α-ciano-β-cetoiminato Ni (II), demostrado mediante ^{19}F y ^{13}C MAS RMN. Finalmente, se realizó la polimerización *in situ*, demostrando no sólo la capacidad de soportar, sino que también activar catalizadores de Ni (II) para generar nanocompositos altamente dispersos.

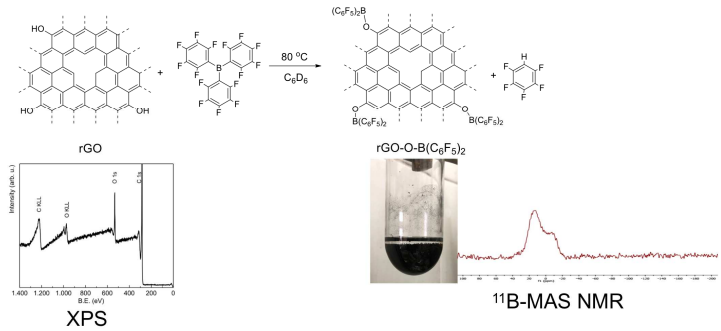


Figura 1. Síntesis de rGO-O-$B(C_6F_5)_2$.

rGO tiene un importante impacto en la actividad catalítica, la tendencia observada en la Tabla 1, muestra un comportamiento contrario al observado al heterogenizar puestos metalocénicos y post-metalocénicos donde la actividad disminuye. Por otro lado, el estudio microestructural mediante ^{13}C RMN (Tabla 1) demostró que la variación del contenido de rGO repercute en las microestructura del polímero lo que puede tener consecuencias en las diferentes propiedades de estos materiales.

Tabla 1. Resultados de polimerización *in situ*.

Entrada	rGO[a]	R[b]	% rGO[c]	% rGO[d]	A[e]	B (mol%)[f]	Metil (mol%)	C_{4+} (mol%)
1	-	0,85	-	-	430	1,6	1,6	0
2	10	1,31	0,8	0,2	660	5,0	3,4	1,6
3	20	1,33	1,5	1,8	670	4,8	4,5	0,3
4	50	1,54	3,2	3,7	780	6,3	4,6	1,7
5	100	2,03	4,9	4,8	1030	7,8	6,8	1,0

[a] Cantidad de rGO en mg. [b] Rendimiento en gramos. [c] Porcentaje de rGO incorporado, determinado por balance de masas. [d] Porcentaje de rGO incorporado, determinado por TGA. [e] Actividad en Kg PE/ (mol Ni h). [f] Ramificaciones totales.

CONCLUSIONES:

En este trabajo se estudió la protonólisis directa entre rGO y $B(C_6F_5)_3$ para generar el sitio ácido de Lewis ≡rGO-O-$B(C_6F_5)_2$. Estos sitios son fuertemente ácidos de Lewis, con la capacidad para activar complejos de Ni (II) hacia la polimerización de etileno *in situ* generando nanocompositos altamente dispersos.

AGRADECIMIENTOS: Proyecto FONDECYT 1161091, beca Doctorado CONICYT 21140118,

REFERENCIAS:

1- S.L. Scott, B.C. People, C. Yung, R. S. Rojas, V. Khanna, H. Sano, T. Suzuki, T. Shimizu, Chem. Commun. 243 (2008) 4186–4188.
2- Y. J. Wanglee, J. Hu, R.E. White, M.Y. Lee, S.M. Stewart, P. Perrotin, S.L. Scott, J. Am. Chem. Soc. 134 (2012) 355–366.

HIDROGENACIÓN DE PIRUVATO DE ETILO SOBRE CATALIZADORES DE IRIDIO. EFECTO DE LAS PROPIEDADES DEL SOPORTE.

Patricio Morales[a], Jerson Aburto[a], Karen Morales[a], Andre R. Martins[b], Doris Ruiz[a*]
[a] Departamento Físico Química, facultad de Ciencias Químicas, Universidad de Concepción.
[b] Instituto Federal da Bahia, Porto Seguro, Brasil.

INTRODUCCIÓN:

En los últimos años ha aumentado considerablemente el estudio de nuevas moléculas plataforma provenientes de residuos y su valorización mediante transformaciones que implican diversas reacciones como aminación, deshidratación, oxidación e hidrogenación, entre otras [1].

Una de las últimas transformaciones importantes en química fina es la valorización de 5-hidroximetilfurfural que requiere ciertas propiedades específicas de los sólidos. Es por este motivo que se ha estudiado preliminarmente la síntesis de catalizadores de iridio de tamaño controlado, sobre diversos soportes [2] con la finalidad de asociar las propiedades de los sólidos con la actividad en una molécula de prueba de similares características como el piruvato de etilo [3,4]. De esta forma se pretende ensayar sólidos de iridio sobre SiO_2, TiO_2, Al_2O_3 y Carbón activado para estudiar el efecto de la acidez, dispersión, reducibilidad, estabilidad y propiedades texturales en la hidrogenación de piruvato de etilo hacia lactato de etilo como reacción test.

METODOLOGÍA:

Los catalizadores fueron sintetizados conteniendo 1.5 %m/m de iridio en los soportes SiO_2, TiO_2, Al_2O_3 y Carbón activado desde el precursor $Ir[acac]_3$. La preparación se llevó a cabo desde el precursor disuelto en 80 mL THF seco a 10 bar de H_2 en agitación a 1000 rpm. Luego se adicionó el soporte seco y tamizado dejando a 50 °C por 22 h. Finalmente se extrajo solvente y secó a vacío. La activación de catalizadores 1.5%Ir/SiO_2, 1.5%Ir/TiO_2, 1.5%Ir/Al_2O_3 y 1.5%Ir/C se realizó en H_2 a 550°C por una hora. La caracterización TEM, TGA, DRX, TPR, TPD-NH_3 y adsorción/desorción de N_2 se realizó de acuerdo a procedimientos estándares.

La hidrogenación se realizó en la molécula test piruvato de etilo (PE) a 25 °C y 40 bar de H_2 en reactor batch, tolueno y usando una relación PE/Ir de 100:1. Un GCMS clarus 680 acoplado a SQ8T-headspace fue usado en la caracterización del producto.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN:

La Figura 1a muestra las isotermas de adsorción desorción de N_2 de los catalizadores de Iridio soportado en SiO_2, TiO_2, Al_2O_3 y Carbón activado. Todas las isotermas presentan ciclos de histéresis, sin embargo muestran diferencias respecto a la clasificación IUPAC. A presiones relativas bajas, la cantidad adsorbida es muy superior para el catalizador 1.5%Ir/C lo que se asocia a tipo I, respecto a 1.5%Ir/SiO_2, 1.5%Ir/TiO_2 y 1.5%Ir/Al_2O_3 que se clasifican de acuerdo a isotermas tipo IV. La superficie específica de los soportes decrece levemente al adicionar 1.5% en masa de iridio, lo que permite obtener áreas (B.E.T) para los catalizadores 1.5%Ir/C, 1.5%Ir/SiO_2, 1.5%Ir/Al_2O_3 y 1.5%Ir/TiO_2 de 794, 453, 79 y 46 $m^2\ g^{-1}$ respectivamente.

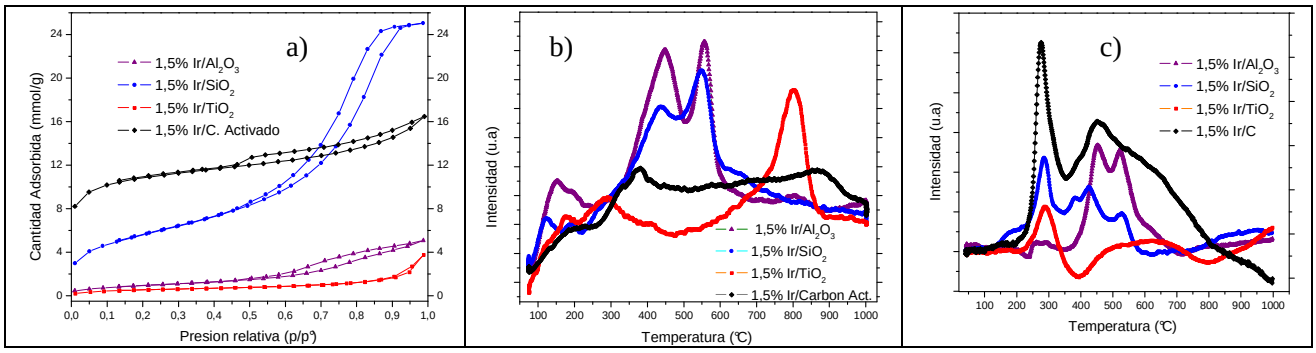


Figura 1. Caracterización de catalizadores 1.5%Ir/soporte. a) Isotermas de adsorción-desorción de N_2, b) perfiles de DTP-NH_3 y c) perfiles de TPR.

Por TEM se pudo observar diámetros metálicos bajos (de 1.5 a 2.5 nm) y altas dispersiones (37% a 61%). Los perfiles DTP-NH_3 (Fig. 1b) muestran sitios de acidez débil hasta 260 °C y desde 300 °C predomina acidez media con valores de acidez total de 2.1 a 5.6 mmol g^{-1}.
Por DRX se encontraron fases cristalinas características de los soportes TiO_2 y Al_2O_3 y se verificó los bajos diámetros metálicos debido a que no se observan las señales de Ir excepto para 1.5%Ir/SiO_2 a 2θ de 40.7° correspondiente al Ir en estado reducido (111).
Por TGA se comprobó que los sólidos son térmicamente estables y generan bajas pérdidas de masa. Procesos de deshidroxilación ocurren sobre los 600 °C y el catalizador 1.5%Ir/C pierde grupos funcionales superficiales a altas temperaturas.
De acuerdo a los perfiles TPR (Fig. 1c), la reducción de Ir ocurre desde 300 a 600 °C. Las señales varían de acuerdo a la naturaleza del soporte y a diferencias de diámetro metálico.
Todos los catalizadores son activos en la hidrogenación de PE. La conversión a las 5 h fue mayor para 1.5%Ir/SiO_2 y 1.5%Ir/Al_2O_3 > 1.5%Ir/C > 1.5%Ir/TiO_2, de acuerdo a los valores (%) de 99.9=99.9>97.0>42.0, respectivamente. Las elevadas conversiones se asocian a los catalizadores mesoporosos, con elevada cantidad de Ir reducido superficial y con propiedades ácidas similares. La baja actividad encontrada con 1.5%Ir/TiO_2 se asocia a las propiedades texturales del soporte y a que presenta reducibilidad parcial y efecto SMSI que podría modificar la dispersión, diámetros metálicos y propiedades ácidas del sistema.

CONCLUSIONES:

El método de síntesis de catalizadores permitió obtener sólidos de bajos diámetros metálicos y altamente dispersos activos en la hidrogenación de piruvato de etilo. Las diferencias físico químicas de los soportes permitió diferenciar notablemente entre su superficie específica, acidez y reducibilidad. Principalmente estas últimas propiedades lograron transformar eficientemente un α-cetoester hacia un alcohol

AGRADECIMIENTOS: Proyecto FONDECYT 1161660 y División CatAd, SChQ.

REFERENCIAS:

1- P. Mäki-Arvela, B. Holmbom, T. Salmi, D. Y. Murzin, *Catalysis Reviews*, 49, (2007) 197.
2- B. Hui-Zi, D. Rong-Fei, W. Hao, P. Yan, Q. Ming-Hua, S. Bin, Z. Bao-Ning. *Acta Physica. chim. Sin.* 32(7), (2016) 1765.
3- D. Ruiz, J.L.G. Fierro, P. Reyes. *Journal of Brazilian Chemical Society*, 21(2), (2010) 262.
4- T. Marzialetti, M. Oportus, J.L.G. Fierro, D. Ruiz, P. Reyes. *Catalysis Today* 133(1), (2008) 711.

METANACIÓN DE CO SOBRE COBALTO CON DIFERENTES GRADOS DE COORDINACIÓN SUPERFICIAL

José Castillo[a], Karen Aravena[a], Alejandro Karelovic[a], Romel Jiménez[a]
[a] Laboratorio de Carbono y Catalisis (CarboCat), Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Concepción.

INTRODUCCIÓN

La hidrogenación de gases derivados de la gasificación de biomasa ($CO/CO_2/H_2$) para generar gas natural sintético (SNG), es una alternativa energética interesante que contribuye a neutralizar el balance global de carbono e impacta positivamente en el medioambiente. Esta reacción, un caso particular de la Síntesis de Fischer-Tropsch (FTS), es estructuralmente sensible, reportándose significativos cambios de la velocidad de reacción expresada por sitio expuesto de fase activa (TOF), en función del tamaño medio de clúster metálico (d_p)[1,2]. Los catalizadores de cobalto soportado han sido muy estudiados por su alta actividad para la hidrogenación de monóxido de carbono[4] y su aplicación en plantas de FTS[2,3], reportándose un aumento de la TOF con el aumento de d_p[5,6,7], aunque sin consenso respecto a la explicación físico-química de este comportamiento. Este trabajo aborda el efecto del grado de coordinación medio de los átomos de Co expuestos sobre su actividad específica para la hidrogenación de CO y formación de metano en condiciones de metanación (H_2/CO>10), a través de estudios cinéticos y operando-FTIR.

METODOLOGÍA:

Se preparan y caracterizan 3 catalizadores Co/SiO_2 con diferentes tamaños de nanopartícula de cobalto (Co-5nm, Co-12nm y Co-35nm), mediante impregnación húmeda. Se estima el tamaño medio de los clúster de cobalto (XRD y TEM) y la distribución de tamaño de clúster (TEM) en cada catalizador. Los ensayos de actividad catalítica se desarrollan en un reactor de acero inoxidable. El lecho de catalizador se coloca entre dos trozos de lana de cuarzo y una termocupla tipo K permite medir y controlar la temperatura del lecho. Previo al test de actividad, el catalizador se reduce in-situ. La reacción se lleva a cabo entre 250 y 300°C a presión atmosférica. La velocidad de conversión de CO y de formación de metano (a X_{CO}<15%) se expresan por sitios expuesto de cobalto, utilizando un cromatógrafo Perkin-Elmer Clarus 580 equipado con una columna Porapak-Q y un detector FID precedido por un metanizador. Las mediciones Operando-FTIR se desarrollan en una celda IR de transmisión (In-Situ Research & Instruments) con control térmico y atmosférico, colocada en un espectrómetro infrarrojo (Nicolet iS-10, Thermo Scientific) y acoplada a un espetrómetro de masa (OmniStar GSD 320, Pfeiffer Vacuum). Los flujos de gases de alimentación se controlan con MFC (Kofloc 8500, Kojima Instruments).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN:

Las mediciones cinéticas en reactor de lecho fijo (T=250-300ºC, 1-3 kPa CO, 5-30 kPa H_2) resultaron consistentes con un mecanismo de disociación del CO asistida por la primera adición de hidrógeno, el cual es bien representado por la ecuación 1, donde $\alpha = k_3 K_{H_2}^{0.5}$, $K_{CO}^0 = K_{CO}\left(E_{CO}(0)\right)$ y $K_{CO}^1 = K_{CO}\left(E_{CO}(1)\right)$, son las constantes de adsorción de CO a baja y alta cobertura, respectivamente.

$$TOF_{CO} = \frac{\alpha \cdot P_{H2}^{0.5} RT}{\Delta E_{CO}} \cdot \frac{[P_{CO} \cdot (K_{CO}^0 - K_{CO}^1)]}{(1+K_{CO}^0 P_{CO})(1+K_{CO}^1 P_{CO})} \quad (1)$$

Este modelo tipo-Temkin captura la heterogeneidad energética de la superficie y ajusta con precisión la data cinética. La Figura 1 indica que la primera adición de hidrógeno ocurre con similares energías aparentes de activación sobre átomos más coordinados, Co-12nm (123 kJ/mol) y Co-35nm (140 kJ/mol), y con menor barrera energética sobre Co-5nm (58 kJ/mol). La Figura 2 muestra una excelente consistencia entre los parámetros calculados a partir de mediciones independientes, tanto en valores como en su dependencia del dp. El calor de adsorción de CO a bajas coberturas, aumenta con la disminución del tamaño medio de clúster de cobalto, mientras que no se observan diferencias significativas entre los calores de adsorción cuando la superficie está altamente cubierta. La energía de adsorción de CO a bajas coberturas aumenta con el incremento de la proporción de átomos menos coordinados en superficie. Una excesiva estabilidad de las especies adsorbidas podría limitar su reactividad hacia la reacción de hidrogenación, según el principio de Sabatier[4].

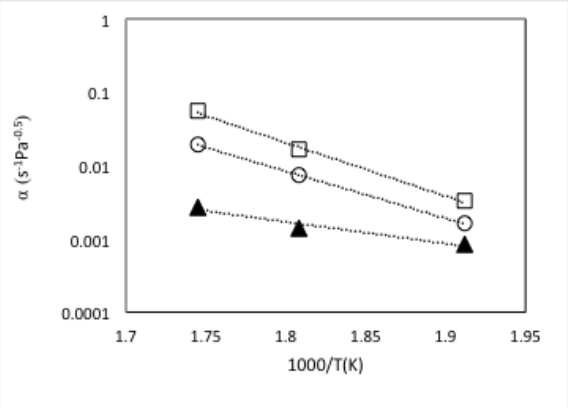


Figura 1. Dependencia tipo Arrhenius de **α**, obtenido de la regresión de los datos cinéticos con la Ec.1. Co-5nm (▲), Co-12nm (○), Co-35nm (□).

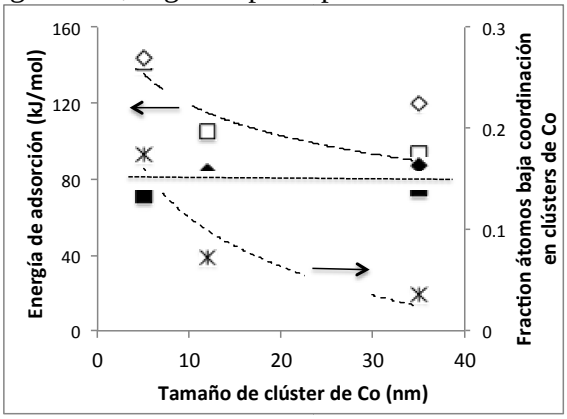


Figura 2. Energías de adsorción de CO a bajas (símbolos vacíos) y altas (símbolos llenos) coberturas vs d_p. Energías calculadas a partir de mediciones Operando-FTIR (◊,♦) y ensayos cinéticos (□,■).

CONCLUSIONES:

Mediciones operando-FTIR de la metanación de CO demuestran la heterogeneidad de la superficie de cobalto. El formalismo generalizado de Temkin captura con precisión el efecto de la cobertura de CO sobre la constante y la entalpía de adsorción de CO. Se confirma la sensibilidad estructural de la reacción, con mayores TOF sobre clusters más grandes. Las mediciones in-situ FTIR son consistentes con un mecanismo de disociación asistida de CO por hidrógeno.

AGRADECIMIENTOS: FONDECYT 1170610, BMBF 20150029 y PFB-27

REFERENCIAS:

1- G. Prieto, A. Martínez, P. Concepción, R. Moreno-Tost, Journal of Catalysis, 266(1) (2009) 129.
2- E. Iglesia, Applied Catalysis A: General, 161(1) (1997) 59.
3- M.A. Vannice, Journal of Catalysis, 50(2) (1977) 228.
4- T. Bligaard, J.K. Norskov, S. Dahl, J. Matthiesen, C.H. Christensen and J. Sehested, Journal of Catalysis, 224(1) (2004) 206.
5- J.P. den Breejen, P.B. Radstake, G.L. Bezemer, J.H. Bitter, V. Froseth, A. Holmen, K.P. de Jong, Journal of the American Chemical Society, 131(20) (2009) 7197.
6- Tuxen, A., et al., *Size-dependent dissociation of carbon monoxide on cobalt nanoparticles.* Journal of the American Chemical Society, **135**(6) (2013) 2273.
7- Ralston, W.T., et al., *Evidence of Structure Sensitivity in the Fischer–Tropsch Reaction on Model Cobalt Nanoparticles by Time□Resolved Chemical Transient Kinetics*. Angewandte Chemie International Edition, **56**(26) (2017) 7415

EFECTOS ESTRUCTURALES DE ORGANOSILICAS HÍBRIDAS SOBRE NANOPARTÍCULAS DE COBRE

Cristián Valdebenito[a,b],Michael Nazarkovsky[c], Gustavo Chacón[d], Oriol Martínez-Ferraté[e], Ingrid Ponce[b], Jesum Alves Fernandes[f] and Gabriel Abarca[*a]

[a]Centro de Nanotecnología Aplicada, Facultad de Ciencias, Universidad Mayor, Chile. Camino la Pirámide 5750, Huechuraba, Santiago, Chile.
[b]Facultad de Química y Biología, Universidad de Santiago de Chile, Santiago, 9170022, Chile.
[c]Chemistry Department, Pontifical Catholic University of Rio de Janeiro, Rio de Janeiro 22451-900, Brazil.
[d]Institute of Chemistry, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, UFRGS, Brazil
[e]Institut für Technische und Makromolekulare Chemie, RWTH Aachen University, Worringerweg 2, Aachen 52074, Germany.
[f]School of Chemistry, University of Nottingham, University Park, Nottingham NG7 2RD, UK.

INTRODUCCIÓN

En los últimos años, las demandas de procesos químicos ambientalmente benignos y "amigables" han llevado a la comunidad científica a buscar métodos catalíticos limpios, de alto rendimiento, altamente selectivos y económicos[1]. Para conseguir este objetivo, muchos químicos han puesto su atención hacia una nueva generación de materiales líquidos, llamado líquidos iónicos (LI)[2]. La inmovilización de LIs en sólidos porosos ha logrado generar materiales con propiedades únicas, resultantes de la funcionalización de la superficie sólida con estructuras de tipo LI[3]. Aunque estas capas superficiales ya no son verdaderas "fases líquidas", los LIs inmovilizados generalmente se denominan fases líquidas iónicas soportadas (SILP)[4]. La principal aplicación del concepto SILP ha sido la inmovilización de complejos moleculares para facilitar la recuperación, reutilización y empleo del catalizador en procesos de flujo continuo[5]. El empleo de SILP, en la preparación de NPs soportadas, es un punto interesante que aún no ha sido estudiado en su totalidad[6]. La producción de tales catalizadores se puede lograr a través de (i) la síntesis de NPs de metal dentro de SILP (NPs@SILPs) o (ii) la adsorción de una camada de LI sobre un soporte catalíticamente activo, también conocidos como catalizadores sólidos con capas de líquido iónico (SCILL)[7]. En el presente trabajo, presentamos una nueva familia de organosílicas híbridas, basadas en sales de 1,2,3-triazolio-1,4-disubstituidas, que se prepararon de acuerdo con las metodologías de impregnación (SILP) y sol-gel (SILC). Finalmente, fueron depositadas nanopartículas de cobre (CuNPs) sobre los materiales para el estudio de sus propiedades. Los catalizadores sintetizados se estudiaron eficazmente en reacciones de acoplamiento C-N que implican aminas secundarias y compuestos vinílicos. Los catalizadores CuNP@SILC demostraron buenos rendimientos (75% -91%), además de no presentar pérdidas significativas en los procesos de reciclo. Las propiedades de los materiales CuNPs@SILP/SILC, se muestran en la Figura 1.

METODOLOGÍA:

Inicialmente, se empapó gel de sílice en HCl fumante, durante toda la noche, y luego se resuspendió en agua desionizada. Esto se repitió hasta alcanzar pH 6. Las partículas tratadas se calentaron en un horno de secado a 120ºC durante 8h, y se llevaron a temperatura ambiente. En un matraz (250 mL), equipado con un condensador y una válvula de entrada de gas, se suspendió la sílica (10 g) en tolueno (30 mL). Mientras se agitaba, se añadió 3-iodopropiltrimetoxisilano (0,05 M). La suspensión se llevó a reflujo durante 72 h. Después de enfriar, el sólido se recogió por filtración y se lavó exhaustivamente con etanol y agua, se secó a presión reducida para obtener el gel de sílice iodopropílico (Compuesto 1,

10,75 g). El compuesto 1 (200 mg) se suspendió en tolueno (20 mL) y se añadió una cantidad en exceso de R-I. La suspensión se llevó a reflujo a 120°C durante 24 h. Después de este tiempo, el sólido se separó por filtración, se lavó con CH_2Cl_2 y finalmente se secó a 80° C a presión reducida.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN:

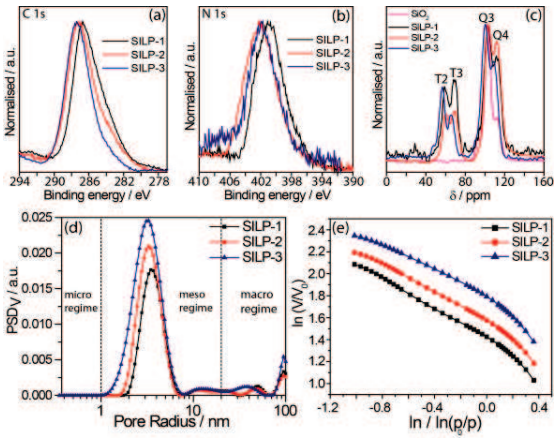


Figura 1: (a) XPS de región C 1s para SILP 1-3, (b) XPS de región N 1s para SILP 1-3, (c) RMN sólido ^{29}Si cross-polarisation magic angle spinning (CP-MAS)para SILP 1-3, (d) Propiedades texturales de los sistemas SILP 1-3 calculadas por el método MND (Nguyen-Do method modified by Gun'ko)[8], (e) Frenkel-Halsey-Hill plot para SILP1-3.

CONCLUSIONES:

- El análisis de N_2-fisisorción mostró una reflexión adecuada y una comprensión más profunda de la porosidad usando parámetros calculados a partir de datos BET de rutina.
- La caracterización de los nanocatalizadores obtenidos mediante técnicas XPS, HAADF-STEM y XRD reveló la formación de CuNPs pequeñas y dispersas sobre los sistemas SILP/SILC.
- Finalmente, el uso de soportes modificados con LI covalentemente anclados, presentaron ser más adecuados para la reacción de acoplamiento C-N en comparación con los sistemas SILP, probablemente debido a efectos de lixiviación y que el LI no está bien disperso sobre la matriz.

AGRADECIMIENTOS: G.A. agradece a Fondecyt Iniciación 11170879. I.P. agradece a Fondecyt Regular 1171408. G.A. agradece al LNLS-CNPEM (Brasil) por el uso de la línea de luz (SXS-20160887) y al LNNano (ME-22384).

REFERENCIAS:

1 Y. Qiao, W. Ma, N. Theyssen, C. Chen and Z. Hou, *Chem. Rev.*, 2017, **117**, 6881–6928.
2 A. De, M. Dewan and S. Mozumdar, in *Advanced Sensor and Detection Materials*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, 2014, pp. 309–368.
3 S. Zhang, J. Zhang, Y. Zhang and Y. Deng, *Chem. Rev.*, 2016, acs.chemrev.6b00509.
4 H.-P. Steinrück, J. Libuda, P. Wasserscheid, T. Cremer, C. Kolbeck, M. Laurin, F. Maier, M. Sobota, P. S. Schulz and M. Stark, *Adv. Mater.*, 2011, **23**, 2571–2587.
5 A. Riisager, K. M. Eriksen, P. Wasserscheid and R. Fehrmann, *Catal. Letters*, 2003, **90**, 149–153.
6 M. T. Heinze, J. C. Zill, J. Matysik, W. D. Einicke, R. Gläser and A. Stark, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014, **16**, 24359–24372.
7 L. Foppa, L. Luza, A. Gual, D. E. Weibel, D. Eberhardt, S. R. Teixeira and J. Dupont, *Dalt. Trans.*, 2015, **44**, 2827–2834.
8 R. A. Maia, F. L. Oliveira, M. Nazarkovsky and P. M. Esteves, *Cryst. Growth Des.*, 2018, **18**, 5682–5689.

Fe SOPORTADO EN AEROGELES DE CARBÓN PARA LIMPIEZA DE GASES DE GASIFICACIÓN: DESCOMPOSICIÓN DE TOLUENO.

Oscar Gómez-Capiro[a], Luis E. Arteaga Pérez[b], Romel M. Jiménez Concepción[a]

[a] Laboratorio de Carbón y Catálisis (CarboCat), Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería, Universidad de Concepción. [b] Nanomateriales y Catalizadores para Procesos Sustentables (NanoCatpSP), Departamento de Ingeniería en Maderas, Universidad del Bío-Bío.

INTRODUCCIÓN

La descomposición de aromáticos se ha estudiado generalmente con motivo de eliminarlos de corrientes resultantes de pirólisis o gasificación[1]. Sin embargo, los estudios se centran en determinar las condiciones de reacción y la búsqueda de nuevos materiales con propiedades catalíticas [2,3]. El estudio del mecanismo de reacción mediante el cual los aromáticos son descompuestos no ha sido suficientemente abordado en literatura. Entre los estudios realizados sobre materiales a utilizar como catalizadores destaca el Fe como fase activa y los compuestos carbonosos como soporte [4]. El presente trabajo propone algunas etapas de dicho mecanismo que han sido estudiadas para un catalizador de Fe soportado en aerogel de carbón utilizando tolueno como modelo de alquitranes.

METODOLOGÍA:

Tanto el catalizador; sintetizado mediante impregnación a humedad incipiente; como el soporte; obtenido carbonizando microcelulosa a 900°C en N_2; fueron caracterizados utilizando técnicas de difracción de rayos X (DRX) con radiación CuKα, adsorción-desorción de N_2 a 77K y plasma inducido acoplado a espectroscopía de emisión óptica (ICP-OES). Además, se obtuvieron imágenes del catalizador utilizando microscopía electrónica de transmisión (TEM) y los catalizadores utilizados se sometieron a análisis de difracción de rayos X nuevamente. El sistema experimental donde se realiza la descomposición consta de un reactor de cuarzo en U dentro de un horno. El reactor es alimentado con tolueno por una microbomba y la concentración se manipula balanceando con He. Las líneas de entrada y salida del reactor están calefaccionadas a 150°C, estas últimas están conectadas a un cromatógrafo equipado con detector FID. Las condiciones de reacción fueron establecidas a 500, 600 y 700°C con concentraciones de alimentación fijadas en 1980 ppm y velocidad espacial (Vesp) de 350 ml/min g catalizador. Adicionalmente se realizaron ensayos con velocidades de 700 ml/min g catalizador y con benceno en la alimentación a 600°C y 350 ml/min g catalizador de velocidad espacial. El catalizador fue tratado previo a cada reacción con H_2 calentando a 2°C/min hasta 700°C y manteniendo la temperatura por 2h.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN:

El soporte presenta una superficie específica de 370 m^2/g con un tamaño de poros promedio de 100 nm. La caracterización del catalizador dio como resultado una superficie específica de 288 m^2/g mientras que el tamaño de poros prácticamente no varió, la cantidad de metal real depositada fue 9.4% en masa según el resultado del análisis ICP-OES, combinando este resultado y la distribución de tamaño de partícula (ver Figura 1a), obtenida a partir de las imágenes TEM (ver Figura 1b), se estimó un área de metal expuesta de 1.68 m^2/g. Los resultados de DRX se muestran en la Figura 1c, tanto para antes de la reacción como para los catalizadores utilizados a cada temperatura. Los resultados de conversión para cada temperatura se muestran en la Tabla 1. Los ensayos a velocidades menores no muestran benceno entre los productos de reacción, solo hidrocarburos lineales (HL), solo cuando se

aumenta la velocidad a 700 ml/min g catalizador, aparece benceno en la mezcla de salida. El ensayo con alimentación de benceno puro muestra además de HL, tolueno, indicando el paso de la descomposición de tolueno a benceno es reversible. Aunque no se muestra una TOF de tolueno producido en la Tabla 1, en la Figura 2 se puede apreciar que en los inicios de la reacción la concentración de tolueno es prácticamente igual a la de benceno no convertido. La disminución de la conversión de tolueno con temperatura es mayor a lo esperado en un comportamiento lineal, probablemente debido a la presencia de óxidos en el catalizador que pueden formarse a partir de grupos oxigenados en el soporte. A 700°C no aparecen óxidos debido a que a esta temperatura la reducción carbotérmica es espontánea.

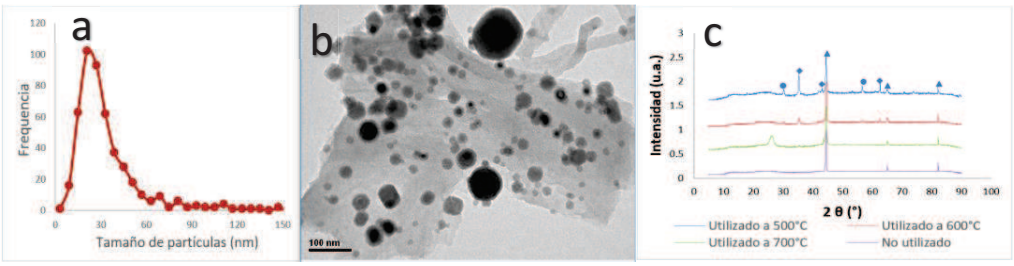


Figura 1. a-Distribución de tamaño de partícula e imagen TEM del catalizador. b-Imagen TEM del catalizador. c-Patrones de difracción de rayos X para el catalizador antes y después de cada reacción con alimentación inicial de 2.71E-5 mol/s de tolueno a una velocidad espacial de 350 ml/min g catalizador. (Fe ▲, FeO ◆, Fe_3O_4 ●)

Tabla 1: Resultado de reacciones de descomposición de tolueno y benceno.

Alimentación	Flujo (mol/s)	T (°C)	Vesp (ml/min g)	TOF Tolueno	TOF Benceno	TOF HL	Conversión
Tolueno	2.71E-05	700	350	-3.13	-	10.96	0.63
Tolueno	2.71E-05	600	350	-1.91	-	6.7	0.38
Tolueno	2.71E-05	500	350	-1.43	-	5.01	0.29
Tolueno	2.71E-05	600	700	-2.15	0.02	7.53	0.15
Benceno	7.69E-06	600	350	-	-1.73	5.21	0.99

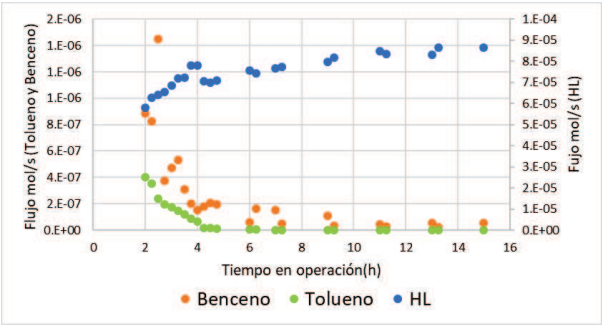


Figura 2. Avance de la reacción de descomposición de benceno. (T=600°C, Vesp 350 ml/min g).

CONCLUSIONES:

La descomposición de tolueno adsorbido sobre catalizador de Fe soportado en aerogel de carbón tiene un paso inicial en el que se produce benceno, reversible según los resultados experimentales. El benceno en superficie se descompone en hidrocarburos lineales junto con los radicales no aromáticos del primer paso. Se puede inferir que el paso limitante es la descomposición inicial del tolueno, dado que la conversión de benceno, que aparece como intermediario de la reacción, es total excepto a velocidades espaciales elevadas, por lo que no es un paso limitante, esto se confirmó con el experimento inyectando benceno puro donde la conversión en estado estacionario fue de prácticamente 100%.

AGRADECIMIENTOS: Proyecto BMBF 150029 y beca PFCHA-CONICYT 21160609.

REFERENCIAS:

1. Jess, A. *Fuel* **75,** 1441–1448 (1996). 2. Dayton, D. (2002). doi:10.2172/15002876. 3. Dabai, F *et al.* *Energy & Fuels* **28,** 1970–1982 (2014). 4. Theofanidis, S. A. *Appl. Catal. B Environ.* **185,** 42–55 (2016).

USO DE UN RESIDUO SIDERÚRGICO COMO CATALIZADOR EN LA HIDROGENACIÓN DE CO – ESTUDIO CINÉTICO

Paulina Melo[a], Claudia Ulloa[b], Romel Jiménez[a], Ximena García[a].
[a] Laboratorio de Carbono y Catálisis, Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Concepción, Chile.
[b] Departamento de Ingeniería Ambiental, Facultad de Ciencias Ambientales, Universidad de Concepción, Chile.

INTRODUCCIÓN

Transformar residuos industriales en materiales con valor agregado puede contribuir al uso de recursos minerales y a la protección del medio ambiente. La industria siderúrgica, por ejemplo, genera importantes cantidades de residuos sólidos peligrosos (lodos y escorias) que son generalmente descartados al ambiente. El lodo de alto horno (BFS por "Blast Furnace Sludge") es el menos reciclado debido a su gran contenido de metales. Por otro lado, el metano es un portador de energía de gran importancia para la economía mundial, especialmente en sectores industriales, energéticos y de transporte[1]. El objetivo de este trabajo fue demostrar la factibilidad de activar BFS para sintetizar catalizadores efectivos, en base a Fe, para su uso en la reacción de metanación de CO ($CO+3H_2 \leftrightarrow CH_4+H_2O$). Realizando etapas de lixiviaciones extractivas se seleccionó la mejor muestra de BFS para comparar desempeño catalítico con mineral de Fe comercial y con un catalizador $FeCuZn/SiO_2$ sintetizado en laboratorio, el cual ha mostrado estabilidad y alta selectividad a metano durante la reacción de metanación. Adicionalmente, para el diseño y escalamiento futuro, se determina una ley de velocidad tipo Langmuir-Hinshelwood del catalizador producido a partir del BFL en el rango de temperaturas de 320 a 380ºC.

METODOLOGÍA:

La muestra BFS se sometió a tres etapas de lixiviaciones sucesivas para extraer el Ca^{2+}, Mg^{2+} y K^{+} en la primera, Mn^{2+} en la segunda y óxidos de Fe amorfos en la tercera, utilizando acetato de amonio 1.0M (a pH=4.5), clorhidrato de hidroxilamina 0.1M en 0.01M de ácido nítrico (a pH=2) y oxalato de amonio 0.175M en 0.1M de $H_2C_2O_4$ (a pH=3.3) en las etapas 1, 2 y 3 respectivamente. Las muestras de BFS lixiviadas se denominaron BFS-1, BFS-2 y BFS-3 según la etapa de lixiviación sucesiva realizada. El catalizador de referencia 12.5%Fe-0.5%Zn-2%Cu soportado en SiO_2, fue preparado por impregnación a humedad incipiente utilizando nitratos hidratados como sales precursoras. Posterior a la impregnación, la muestra fue calcinada en aire a 40ºC durante 48 horas. Las muestras fueron caracterizadas por fluorescencia de rayos X, espectroscopía de absorción atómica, análisis elemental, difracción de rayos X y fisisorción de N_2. Los test catalíticos Se realizaron a 320-380°C y 1 bar en un reactor de lecho fijo cargado con 300 mg de muestra y utilizando 100ml/min de alimentación con razón H_2:CO=15-50:0.5-3. Previo a los test catalíticos, 200 mg de Fe-min, 300 mg de BFS (muestra madre y lixiviadas) y el catalizador $FeCuZn/SiO_2$ fueron reducidos en 40 ml/min de H_2 durante 2 horas a 500°C. La temperatura de reducción fue seleccionada en base a estudios de termogravimetría (TGA-MS) y reducción térmica programada (TPR).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN:

Por FRX se demuestra que el BFS está formado mayoritariamente por hierro (Fe_2O_3 65.7%), calcio (CaO 8.85%) y carbono (16.5%). Por difracción de rayos X, se observó que el Fe está principalmente en forma de hematita (Fe_2O_3). Además, antes y después de la activación con H_2 se detecta la presencia de $CaCO_3$ y C. Por su parte, las muestras de BFS lixiviada 1, 2 y 3 fueron caracterizadas luego de su reducción con H_2, detectándose magnetita (Fe_3O_4) y Fe en su composición. Los test catalíticos a 320ºC y razón H2:CO=30:1 demostraron que la muestra BFS lixiviada en dos etapas (BFS-2) fue la que obtuvo mejor actividad y selectividad hacia la formación de metano (39,2 $\mu molCH_4/m^2 \cdot h$ y 49.5% respectivamente) siendo superior al catalizador FeCuZn y muy similar a lo obtenido con el mineral de Fe comercial. Según el estudio de Ojeda et al.[2] se ajustó una expresión tipo Langmuir-Hinshelwood que considera el paso cinéticamente relevante la segunda adición de H* al intermediario HCO*, y al CO* como especie predominante en superficie ($r_{CH4} = k'P_{H2}P_{CO}/(1+K_{CO}P_{CO})^2$. Como se observa en la Figura 1, es posible ajustar la data cinética al modelo plateado por Ojeda et al. para la reacción en estudio. Además, los parámetros ajustados k' y K_{CO} (K_2), mediante regresión múltiple, poseen sentido físico, tal como se muestra en la Tabla 1. Además, se calculó la energía de activación obteniendo un valor de 93.2kJ/mol.

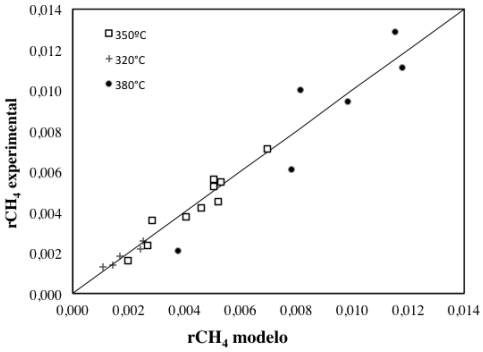


Tabla 1: Parámetros cinéticos ajustados y bondad del modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood.

T[ºC]	k'	K_{CO}	MARR [%]
320	9,7 E-05	0,2	7,9
350	2,7 E-04	0,4	11,1
380	2,3 E-03	1,4	24,7

Figura 1. Parity plot de la metanación de CO en el catalizador BFS-2 a 320-350-380ºC según el modelo descrito por Ojeda et al[2].

CONCLUSIONES:

Se ha demostrado que es posible activar un residuo siderúrgico rico en Fe para su uso como catalizador en la metanación de CO. Realizando un pretratamiento de dos etapas de lixiviaciones sucesivas, seguido de activación de la fase activa con H_2 es posible sintetizar un material con actividad, selectividad y estabilidad superior a un catalizador FeCuZn, siendo además comparable con un mineral de Fe comercial. El desarrollo de un modelo cinético a partir de la data cinética en el rango de 320-380ºC permitirá escalar el proceso en etapas posteriores, lo cual está actualmente en desarrollo con la Compañía Siderúrgica Huachipato.

AGRADECIMIENTOS: Proyecto FONDEF ID15I10247 y a la Compañía Siderúrgica Huachipato por proveer la muestra.

REFERENCIAS:

1- S. Rönsch, J. Schneider, M. Götz, *Fuel*, 166 (2016) 276-296.
2- M. Ojeda, R. Nabar, E. Iglesia, Journal of Catalysis, 272, (2010) 287-297.

ESTUDIO DE LA ACTIVACIÓN TÉRMICA DE ($\{[Ln_2Cu_3(IDA)_6]\cdot 8H_2O\}_N$ (Ln^{III}: La^{III}, Gd^{III}, Yb^{III}) EN LA OXIDACIÓN AÉROBICA DE CICLOHEXENO.

P. Cancino[a,b], C. Stevens[a], C. Kremer[c], E. Spodine[a,b].

[a] Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas, Universidad de Chile.
[b]Centro para el Desarrollo de la Nanociencia y la Nanotecnología, CEDENNA.
[c]Dpto Estrella Campos, Facultad de Química, Universidad de la República, Montevideo, Uruguay.
pcancino@ciq.uchile.cl

INTRODUCCIÓN

La oxidación de olefinas es campo de constante interés debido a la gran cantidad de productos que se pueden obtener de esta reacción. Regulando de manera adecuada las condiciones de reacción es posible obtener epóxidos, alcoholes, cetonas, aldehídos, ácidos carboxílicos o dioles[1].
En este ámbito, los polímeros inorgánicos han sido utilizados como catalizadores en este tipo de reacciones presentando excelentes resultados[2]. La familia de polímeros inorgánicos heterometálicos *3d-4f* , preparados en base al ligando ácido iminodiacetico (H_2ida)[3], es muy interesante estructuralmente para estudiarla como catalizadores en este tipo de oxidaciones. Esto se debe a la presencia de canales en su estructura que podrían favorecer la actividad catalítica de estas especies, al liberar de los poros las moléculas de agua que contienen con una activación térmica. El presente trabajo muestra los resultados y la comparación de catalizadores ($\{[Ln_2Cu_3(ida)_6]\cdot 8H_2O\}_n$ (Ln^{III}: La^{III}, Gd^{III}, Yb^{III}) con y sin activación térmica en la oxidación aeróbica asistida por isobutiraldehído.

METODOLOGÍA:

Síntesis de los catalizadores $\{[Ln_2Cu_3(ida)_6]\cdot 8H_2O\}_n$ (Ln^{III}: La^{III}, Gd^{III}, Yb^{III})

La síntesis de los catalizadores heterometálicos $\{[Ln_2Cu_3(ida)_6]\cdot 8H_2O\}_n$ (Ln^{III}: La^{III}, Gd^{III}, Yb^{III}) se realizó según los pasos descritos en la literatura[3]. Después de algunos días, se obtuvieron cristales prismáticos hexagonales azules, separados por filtración y lavados con agua. Estos fueron caracterizados por difracción de rayos-X de monocristal y de polvo, análisis elemental, termogravimetría y espectroscopia infra-roja (FT-IR) a 25°C y presión atmosférica.

Estudios Catalíticos

La oxidación de ciclohexeno se realizó en un balón de dos bocas provisto de un refrigerante, agitación magnética y conectado a la red oxígeno. El tiempo de reacción fue de 24 horas, con una alimentación constante de O_2 a 1 bar, operando de forma isobárica a una temperatura de 75°C. Se agregaron 10 mg de catalizador $\{[Ln_2Cu_3(ida)_6]\cdot 8H_2O\}_n$ (Ln^{III}: La^{III}, Gd^{III}, Yb^{III}), 40 mmol de ciclohexeno y 8 mmoles de isobutiraldehído. Los productos fueron identificados y cuantificados por cromatorgrafía gaseosa, utilizando un equipo HP5890.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN:

Los polímeros inorgánicos preparados $\{[Ln_2Cu_3(ida)_6]\bullet 8H_2O\}_n$ (Ln^{III}: La^{III}, Gd^{III}, Yb^{III}) son isoestructurales. Estos compuestos forman canales a través del eje *c* los cuales están llenos con moléculas de agua de cristalización, con las cuales se forma la estructura cristalina. El análisis termogravimétrico indica que el catalizador es estable térmicamente hasta al menos 160°C, pero que hay una pérdida de todas las moléculas de agua de cristalización a 80°C, sin un colapso de la estructura cristalina. Además trabajos previos[3] han mostrado que este proceso de deshidratación es reversible.

Los estudios catalíticos realizados con estos compuestos, muestran un efecto del ión lantánido presente en la estructura en la actividad catalítica del proceso, disminuyendo la conversión a medida que disminuye el radio iónico como se observa en la tabla 1. Así, el catalizador más activo (73%) y selectivo (66%) resulta ser aquel basado en Cu^{II}-La^{III}. El diámetro de los poros es determinante en la actividad catalítica del sistema y en su selectividad, el diámetro del poro depende del ion lantánido presente en la red (determinado por cristalografía). De esta manera, a medida que aumenta el radio iónico del ion lantánido, aumenta el diámetro del poro y aumenta su actividad. Al realizar una activación térmica de los compuestos se observa un aumento de la conversión superior al 20% para todos los catalizadores estudiados, siendo el incremento en la selectividad un 10 a 15%.

Tabla 1: Conversión y selectividad transcurridas 24h de reacción.

	Conversión		**Selectividad (2-ciclohexen-1-ona)**	
Catalizador	Sin activar	Activado	Sin activar	Activado
CuLaIDA	73%	99%	66%	76%
CuGdIDA	45%	77%	26%	41%
CuYbIDA	39%	77%	31%	44%

CONCLUSIONES:

Se puede concluir que los catalizadores activados térmicamente presentan un mejor desempeño catalítico bajo las mismas condiciones de reacción. Esto podría ser explicado por la liberación de las moléculas de aguas presentes en los poros al realizar la activación térmica, favoreciendo que el proceso catalítico se realice dentro de los poros y no sólo de manera superficial.

AGRADECIMIENTOS: Proyecto Anillo ACT 1404 y al proyecto Basal CEDENNA FB0807.

REFERENCIAS:

1- C.E. Elwell, N.L. Gagnon, B.D. Neisen, D. Dhar, A.D. Spaeth, G.M. Yee, W.B. Tolman, Chem. Rev. 117 (2017) 2059–2107.
2- P. Cancino, V. Paredes-García, C. Aliaga, P. Aguirre, D. Aravena, E. Spodine, Catal. Sci. Technol. 7 (2017), 231-242.

3- J. Torres, P. Morales, S. Domínguez, J. González-Platas, R. Faccio, J. Castiglioni, A. W. Mombrú, C. Kremer, J. Mol. Struct. 1004 (2011) 215–221.

CO_2 METHANATION OVER Ni-OLIVINE CATALYSTS

Alessandro Taras[1], Carlos Navas-Cárdenas[2], Adriana Blanco[2], Gabriele Mulas[1] Francisco Gracia[2].

[1]Department of Chemistry and Pharmacy, University of Sassari, Via Vienna 2, I-07100 Sassari, Italy
[2]Depto. de Ingeniería Química y Biotecnología, FCFM, Universidad de Chile, Beauchef 851, Santiago, Chile

INTRODUCTION. The main strategies to mitigate the atmospheric concentration of CO_2 are indicated in the scientific literature with the acronym CCUS (Carbon Capture, Utilization and Storage) [1]. Utilization, that concerning the use of CO_2 as it is or its conversion to "fuels" and "base chemicals", represents a virtuous way to decrease atmospheric CO_2 levels by using an exhausted gas like carbon source to obtain compounds with high commercial value. Due to the high thermodynamic stability of CO_2 ($\Delta_f G^0$ CO_2 = -394.36 kJ mol^{-1}) it is needed to find an alternative route of reaction with a lower activation energy. Heterogeneous Catalysis gives this alternative path of lower energy, making the goal been the synthesis of new eco-friendly catalysts, derived from cheap and common materials. Olivines, natural silicates of Mg and Fe, abundant both on the earth's crust that on the Martian soil, are interesting materials suitable for the CH_4 generation from CO_2 methanation. Particularly, in presence of CO_2 and water, they undergoes a process called serpentinization, in which the carbon dioxide is fixed like carbonates and methane, and the water is reduced producing H_2 in-situ: $(Fe, Mg)\ SiO_4 + nH_2O + CO_2 \rightarrow Mg_3Si_2O_5\ (OH)_4 + Fe_3O_4 + CH_4\uparrow$. This particular reactivity suggest that olivines could be good starting materials for the CO_2 methanation. On the other hand, it has been reported the Ni nanoparticles are sites for H_2 activation. In this way, the idea of use Ni like dopant onto olivine systems could improve the catalytic performance for CO_2 methanation reaction [2]. Thus, in this preliminary work, NiO-olivine and Ni-olivine catalysts has been tested by thermal and mechanochemical activation to produce CH_4 from CO_2 methanation and serpetinization reactions.

EXPERIMENTAL. Two batches of materials were synthesized. The first one was prepared via ball milling with 5, 10, 15 % of NiO or Ni and bare olivine, with a grinding time of 1h. The second batch was prepared by incipient wetness impregnation method using $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ as metal precursor, olivine premilled for 1 h as support and a metal loading of 10%. The as prepared materials were characterized with X-Ray diffraction. **1. Mechanically activation tests** were carried out using grinding jars, equipped with gas lines (semi batch reactor) and a mixer mill with a rotation speed of 875 rpm. In a typical setup 2 g of doped olivine, 0.2 ml of H_2O and P_{CO_2}= 1.5 bar with 99.999% of purity were used. Reactants and catalysts were activated by grinding for 4h and after that, samples of product were taken at regular intervals of 30 min. **2. Thermal activation tests** were carried out using a tubular furnace and a quartz U-shape reactor. 100 mg of sample were diluted in 200 mg of inert SiO_2 and then reduced in pure H_2 at 400°C for 1 h, using a heating rate of 10°C/min. The gas mixture was made of CO_2 (10%, He) 15 ml/min, H_2 (10%, He) 60 ml/min and Ar 5 ml/min. Products of reactions were analysed with a Gas Chromatoghaph Clarus 500 equipped with a CTR-1 column and a TCD detector and confirmed with a mass spectrometer Pfeiffer equipped with a quadrupole analyser.

RESULTS. Mechanochemical activation tests (Fig. 1a) shows an interesting evolution of methane equal to 2500 ppm for the system 5%NiO-Olivine after 2h of sampling; which represent an improvement of the methane evolution respect pure olivine at the same conditions (fig.1a, dark line, about 1000 ppm). Additionally, it is interesting to note that an increment of Ni or NiO percentage leads an inhibitory effect for the CO_2 methanation reaction. However, further studies will be necessary to understand the nature of these results.

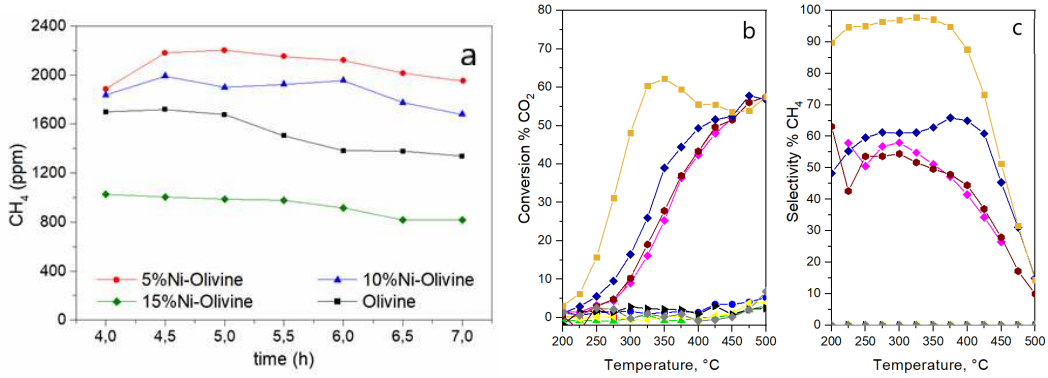


Figure 1. a) Evolution of methane with mechanochemical activation on Ni-Olivines systems; b) CO_2 conversion with thermal activation; c) Selectivity % CH_4 for thermal activation of CO_2

Thermal activation tests showed the best results for the 1h milled Olivine impregnated with 10% of Ni (fig.1b, yellow line), which exhibited the highest CO_2 conversion (about 60 %) at 325°C with a CH_4 selectivity of 98% (fig.1c, yellow line). It is a good result compared with other Ni-based catalysts reported in previous works [3]. On the other hand, the Ni-Olivine samples prepared via ball milling, results in a lower rate of CO_2 conversion (lower part of fig.1b). This fact could be related to the particle size of nickel dispersed over olivine mineral, which can improve the H_2 activation for the methane production. Moreover, samples prepared with NiO shows better catalytic performance compared to the materials prepared with metallic Ni. It can be explained by the fact that metal particles grinding gives large grain size respect to the milling of an oxide. Thus, it can be suggest that the particle size of the active species play a key role respect to the catalytic behaviour, especially in the case of working with metallic nickel and nickel oxide doped olivine prepared by ball milling process.

CONCLUSIONS. Ni-Olivine catalysts are promising, cheap and eco-friendly materials for CO_2 methanation. Mechanochemical activation of CO_2 with Ni-Olivine catalysts represents an innovative way to promote the CO_2 methanation reaction at room temperature and low pressure. Thermal activation of Olivine impregnated with nickel is a promising and selective process for CO_2 methanation, which could be suitable for industrial scale up. Many efforts are necessary to improve the reaction conditions and to understand the complex phenomena related to the CO_2 methanation reaction by thermal and mechanochemical activation.

ACKNOWLEDGMENTS. MSCA – RISE - CO_2MPRISE; LR7GARRONIS-UNISS REGIONAL SCHOLARSHIP; CONICYT (Becas de Doctorado Nacional 2015, Folio 21150520, Proyecto FONDECYT 1171193).

REFERENCES. [1] S. Rosa et al., Journal of CO_2 Utilization, 9 (2015) 82–102; [2] M. Aziz, Environmental, 147 (2014) 359–368; [3] X. Guo et al., Energy Fuels 32 (2018), 3681−3689