

LIBRO DE RESÚMENES

IX

JORNADAS
DE CATÁLISIS
Y ADSORCIÓN

23 - 25 NOVIEMBRE
TERMAS DE CATILLO
PARRAL VII REGION,
C H I L E

<http://www.catalisisyadsorcionchile.com/>



IX JORNADAS CHILENAS DE CATÁLISIS Y ADSORCIÓN

LIBRO DE RESÚMENES



Organiza

DIVISION DE CATÁLISIS Y ADSORCIÓN,

SOCIEDAD CHILENA DE QUÍMICA

23 al 25 noviembre 2016

Termas de Catillo, Parral, Chile

ÍNDICE Tabla de contenidos

▶ Editorial - Saludo de Bienvenida	4
▶ Comité Organizador	5
▶ Comité Científico	5
▶ Auspiciadores	6
▶ Conferencistas invitados	7
▶ Exposiciones orales. Listado de expositores y autores	8
▶ Programa de actividades	10
▶ Presentadores en sala	11
▶ Resúmenes de trabajos: N° Trabajo/Expositor	12
T1/Juan Matos	13
T2/Tatiana Bustamante	15
T3/Daniela Salinas	17
T4/Luis E Arteaga-Pérez	19
T5/Edelmira González	21
T6/Felipe Toledo	23
T8/Juan Ojeda	25
T9/Christian Marchant	27
T10/Alejandro Karelovic	29
T11/Doris Ruiz	31
T12/Ricardo Chimentão	33
T13/Gonzalo Aguila	35
T14/Fernando Fritz	37
T15/Romel Jiménez	39
T16/Jorge Gajardo	41
T18/Fernanda Ramírez	43
T19/Camila Matus	45
T20/Aníbal Encina	47
T21/Oscar Gómez Cápiro	49
T23/Manuel Romero	51
T24/Carlos Navas-Cárdenas	53
T25/María Paz Domínguez	55
T26/María Paz Domínguez	57
T27/Romina Bassi	59
T28/Loreto P. Parra	61
T29/Dorothee Laurenti	63
T30/Catalina Pérez	65
T31/Karina Letelier	67
T32/Carla Herrera	69
T33/Sergio G. Marchetti	71
T34/Jorge Villaseñor	73
T35/Patricio Cancino	75

EDITORIAL

Nos hemos vuelto a reunir en las Termas de Catillo, cercano a la ciudad de Parral para realizar las IX Jornadas Chilenas de Catálisis y Adsorción, evento que se viene realizando en forma ininterrumpida cada dos años en el mes de noviembre. El año 2000 en Concepción, el 2002 y 2006 en Santiago, el 2004 y 2008 en Talca, el 2010 en Concón, el 2014 en Olmué y el 2012, así como esta ocasión, en las Termas de Catillo. El objetivo de este encuentro es fomentar el intercambio de ideas, crear nuevos vínculos, fortalecer los existentes así como fomentar lazos de amistad.

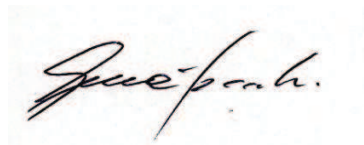
Agradecemos profundamente a nuestros conferencistas, profesores Christopher Geantet, Gustavo Marchetti, Antonio Sepúlveda-Escribano, Sergio Moya y Patricio Baeza por vuestra colaboración científica así como los lazos de amistad. Hacemos extensivos los agradecimientos a los integrantes del Comité Científico por la revisión y sugerencias para contribuir a los trabajos presentados.

En esta oportunidad hemos aceptado 35 contribuciones científicas, lo que nos complace ya que representa un aumento respecto a los 31 trabajos presentados en las VIII Jornadas Chilenas de Catálisis y Adsorción y demuestra el interés y compromiso de los investigadores para desarrollar la Catálisis y Adsorción en nuestro país.

Esperamos que disfruten estas jornadas y agradecemos vuestra activa participación.



Dr. Nestor Escalona B
Presidente Comité Organizador



Dra. Gina Pecchi S
Presidenta Comité Científico

IX JORNADAS CHILENAS DE CATÁLISIS Y ADSORCIÓN

23 al 25 noviembre 2016, Termas de Catillo, Parral, 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

Presidenta	Dra. Gina Pecchi, Universidad de Concepción
Integrantes	Dr. Pedro Aguirre, Universidad de Chile
	Dr. Rafael García, Universidad de Concepción
	Dr. René Rojas, Pontificia Universidad Católica
	Dra. Mirza Villarroel, Universidad de Santiago de Chile
	Dra. Lorena Wilson, Pontificia Universidad Católica de Valparaíso

ORGANIZA

División de Catálisis y Adsorción, Sociedad Chilena de Química



AUSPICIADORES



CONFERENCISTAS INVITADOS

Plenaria 1



Dr. Christopher Geantet, Institut Recherches sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon (IRCELYON), Lyon, Francia

Ruta termoquímica para la producción de la segunda generación de biocombustibles

Plenaria 2



Dr. S Gustavo Marchetti, Universidad Nacional de La Plata, La Plata, Argentina

Catalizadores semi-modelo de Fischer Tropsch. Influencia de la atmosfera de activación y del tamaño de partícula activo

Plenaria 3



Dr. Antonio Sepúlveda Escribano, Universidad de Alicante, Alicante, España

Catalizadores para la purificación de corrientes de H₂ mediante WGS y PROX

Key Note 1



Dr. Sergio Moya, Universidad de Santiago de Chile, Chile

Reacciones de transferencia de hidrógeno catalizadas homogéneamente por complejos conteniendo ligandos nitrogenados y fosforados

Key Note 2



Dr. Patricio Baeza, Pontificia Universidad Católica de Valparaíso, Chile

Alternativas para el abatimiento de compuestos sulfurados y nitrogenados, vía catálisis, adsorción y bio-catálisis

EXPOSICIONES ORALES

N°	Autores (<u>expositor</u>)	Nombre Trabajo
T1	Juan Matos, Vanessa Fierro, Ricmary Montaña, Eliram Rivero, Alicia Martínez de Yuso, Weigang Zhao, Alain Celzard	HIGH SURFACE AREA MICROPOROUS CARBONS AS PHOTOREACTORS CATALYTIC PHOTODEGRADATION OF METHYLENE BLUE UNDER UV-VIS IRRADIATION
T2	Tatiana Bustamante, Gina Pecchi, Cristian Campos	HIDROGENACIÓN SELECTIVA DE <i>p</i> -CLORONITROBENCENO SOBRE CATALIZADORES Co@SiO ₂ y Co-Pd@SiO ₂
T3	Daniela Salinas, Néstor Escalona, Catherine Sepúlveda, JLG Fierro, Gina Pecchi	EFFECTO DEL CONTENIDO DE La ₂ O ₃ EN LA FORMACIÓN DE ZrO ₂ MONOCLÍNICA COMO CATALIZADOR EN LA TRANSESTERIFICACIÓN DE ACEITE DE CANOLA
T4	Luis E Arteaga-Pérez, Oscar Gómez Cápiro, Romina Romero, Aaron M Delgado, Patricia Olivera, Frederik Ronsse, Romel Jiménez	AN ANALYTICAL APPROACH TO THE CATALYTIC PYROLYSIS OF RAW AND TORREFIED <i>EUCALYPTUS GLOBULUS</i> ON CARBON-SUPPORTED NICKEL AND IRON
T5	Edelmira González, Christian Marchant, Rafael García, Catherine Sepúlveda, Néstor Escalona	HIDROGENACIÓN DE CARBONATO HIDRÓGENO DE SODIO SOBRE CATALIZADORES de Pd/C
T6	Felipe Toledo, C Sepúlveda, R García, JL G Fierro, R Serpell, N Escalona	EFFECTO DEL CONTENIDO METÁLICO EN LA CONVERSIÓN DE FURFURAL SOBRE CATALIZADORES DE ReO _x /SOPORTE
T8	P Carvajal, M Alejandro Dinamarca, P Baeza, E Camú, J Ojeda	REMOCIÓN DE MOLÉCULAS ORGÁNICAS SULFURADAS ADSORBIDAS SOPORTES INORGÁNICOS POR BIODESULFURACIÓN.
T9	Christian Marchant, Edelmira Gonzalez, Rafael García, Catherine Sepúlveda, Néstor Escalona.	HIDROGENACIÓN DE CARBONATO HIDRÓGENO DE SODIO SOBRE CATALIZADORES Ru/C. EFFECTO DE GRUPOS FUNCIONALES SUPERFICIALES Y DEL pH
T10	Alejandro Karelovic, Juan Medina, Manuel Figueroa, Raydel Manrique, Romel Jiménez	CONSECUENCIAS CATALÍTICAS DE LA ADICIÓN DE GALIO EN LA SÍNTESIS DE METANOL SOBRE CATALIZADORES DE COBRE
T11	Doris Ruiz, Héctor Oliva, Juan Vera, Atte Aho, Dmitry Yu Murzin.	AMINACIÓN DE 5-HIDROXIMETILFURFURAL Y DODECANOL SOBRE CATALIZADORES 2%Rh/SiO ₂
T12	RJ Chimentão, BC Miranda, C Sepúlveda, J Szanyi, JBOsantos, J Llorca, F Medina	FUENTE DE DESACTIVACION EN LA CONVERSION DEL GLICEROL SOBRE Ni/γ-Al ₂ O ₃
T13	Gonzalo Aguila, Sichem Guerrero, Paulo Araya	CATALIZADORES Cu-Ce SOPORTADOS EN LA REACCIÓN DE OXIDACIÓN PREFERENCIAL DE CO
T14	Fernando Fritz, Patricio Reyes, Doris Ruiz	HIDROGENACIÓN SELECTIVA DE NITROCOMPUESTOS <i>p</i> -SUSTITUÍDOS SOBRE CATALIZADORES Au/CeO ₂ -SiO ₂
T15	Romel Jiménez, Maria Paz Medina, Karla Fuentes, Alejandro Karelovic	EFFECTO CINÉTICO DEL TAMAÑO DE PARTÍCULA DE Rh Y LA CONCENTRACIÓN DE AGUA EN LA METANACIÓN DE CO SOBRE Rh/Al ₂ O ₃
T16	Jorge Gajardo, Karen Cruces, Catherine Sepúlveda, Rafael García	HIDROGENÓLISIS DE GLICEROL SOBRE CATALIZADORES DE Cu/WO ₃ (x)-Al ₂ O ₃
T18	Fernanda Ramírez, Esteban Camú, Romina Bassi, Camila Matus, Juan Ojeda, Mirza Villarroel, Patricio Baeza	DESINITROGENACIÓN POR ADSORCIÓN DE QUINOLINA SOBRE ALÚMINA MODIFICADA CON BORO

T19	<u>Camila Matus</u> , Esteban Camú, Fernanda Ramírez, Romina Bassi, César Vásquez, Juan Ojeda, Mirza Villarroel, Patricio Baeza.	ELIMINACIÓN DE 4-NITROFENOL MEDIANTE ADSORCIÓN: "ESTUDIO DE LA MASA DE ADSORBENTE"
T20	<u>Aníbal Encina</u> , Paulina Melo, Romel Jiménez, Alejandro Karelovic	HIDROGENACIÓN SELECTIVA DE CO ₂ SOBRE CATALIZADORES INTERMETÁLICOS Ni-Ga PREPARADOS POR MICROEMULSIONES W/O
T21	<u>Oscar Gómez Cápiro</u> , Luis E Arteaga, Adrian Hinkle, Aaron M Delgado Romel Jiménez.	CATALIZADORES DE HIERRO Y NÍQUEL SOPORTADOS EN AEROGEL DE CARBÓN PARA LIMPIEZA DE GASES DE GASIFICACIÓN DE BIOMASA
T23	<u>Manuel Romero</u> , Esteban Vargas, Edgar Mosquera, Francisco Gracia	METANACIÓN DE CO ₂ SOBRE NANOPARTÍCULAS DE NI MONODISPERSAS
T24	<u>Carlos Navas-Cárdenas</u> , Adriana Blanco-Leal, Manuel Romero-Sáez, Rajendran Saravanan, Francisco Gracia	ESTUDIO DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA DE CATALIZADORES DE NÍQUEL SOPORTADO EN ÓXIDOS DE TITANIO PARA LA METANACIÓN DE CO ₂
T25	<u>María Paz Domínguez</u> , Josefa Henríquez	ADSORCIÓN DE AZUL DE METILENO CON ESCOBAJO DE UVA Y CUESCO DE PALTA
T26	<u>María Paz Domínguez</u> , Carolina Hernandez, Catalina Morande, Paula Guerra	REMOCIÓN DE METALES PESADOS DESDE DRENAJES ÁCIDOS MEDIANTE BIOADSORCIÓN CON ESCOBAJO DE UVA
T27	<u>Romina Bassi</u> , Diana Zamudio, JL Fierro, Franco Zunino, Catherine Sepúlveda, Carla Herrera, Tyrone Gampson, Néstor Escalona	CONVERSIÓN DE FENOL SOBRE CATALIZADORES DE NÍQUEL SOPORTADOS EN CENIZAS DE CÁSCARA DE ARROZ
T28	<u>Loreto P. Parra</u> , Gonzalo Núñez, Juan Pablo Acevedo	INGENIERÍA DE ENZIMAS Y BIOCÁTÁLISIS: EJEMPLO PARA SÍNTESIS DE POLICAPROLACTONA A PARTIR DE CICLOHEXANONA
T29	A Margeriat, N Guilhaume, C Mirodatos, C Lorentz, C Geantet, <u>D Laurenti</u> , Y Schurman	ACID CATALYSIS FOR THE CONVERSION OF PYROLITIC VAPORS OF BIO-OILS
T30	<u>C. Pérez</u> , S.A Moya T. Moreno, G. Valdebenito, P. Aguirre	CATALIZADORES DE Pd(II) CON LIGANDOS FOSFORADOS PARA HIDROGENACIÓN DE IMINAS UTILIZANDO ÁCIDO FÓRMICO
T31	<u>K. Letelier</u> , S.A Moya, P. Aguirre	COMPUESTOS DE NIQUEL (II) QUE CONTIENEN LIGANDOS FÓSFORO-NITRÓGENO: UNA ALTERNATIVA A LA HIDROGENACIÓN DE IMINAS
T32	<u>Carla Herrera</u> , Alejandra Rodríguez, Romina Bassi, Catherine Sepúlveda, Lorena Barriento, Néstor Escalona	CONVERSIÓN DE FENOL SOBRE CATALIZADORES DE MoO _x -ReO _x /SiO ₂
T33	<u>Sergio G. Marchetti</u> , Dolly C. Costa, Gina Pecchi, Virginia Vetere	SÍNTESIS DE NANOPARTICULAS DE Ni ₂ P. SU APLICACIÓN COMO FASE ACTIVA EN REACCIONES DE HIDROGENACIÓN.
T34	Cristian Valdés, Janz-Alzate-Morales, Edison Osorio, Carlos Navarro-Retamal y <u>Jorge Villaseñor</u>	ESTUDIO EXPERIMENTAL Y TEÓRICO DEL MECANISMO DE REACCIÓN DE DOS PASOS PARA LA REACCIÓN DE DESCOMPOSICIÓN DEL FENOL POR EL REACTIVO FENTON
T35	<u>P.Cancino</u> , V. Paredes-García, P. Aguirre, D. Aravena, E. Spodine.	EFFECTO DE IONES LANTANIDOS SOBRE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA EN OXIDACION DE OLEFINAS UTILIZANDO UNA SERIE ISOESTRUCTURAL DE METAL ORGANIC FRAMEWORKS.

PROGRAMA

Horario	Miércoles 23	Jueves 24	Viernes 25
08:30 - 09:00		Key note 1	Key note 2
09:00 - 09:15		T 8	T 24
09:15 - 09:30		T 9	T 26
09:30 - 09:45		T 10	T 27
09:45 - 10:00		T 1	T 28
10:00 - 10:15		T 12	T 29
10:15 - 10:45		CAFÉ	CAFÉ
10:45 - 11:00		T 13	T 31
11:00 - 11:15		T 14	T 32
11:15 - 11:30		T 15	T 33
11:30 - 11:45		T 16	T 34
11:45 - 12:00		-	T 35
12:00 - 12:45		PLENARIA 2	PLENARIA 3
12:45 - 13:00		REUNIÓN DIVISIÓN	CLAUSURA
13:00 - 14:30		ALMUERZO	
14:30 - 14:45		T 18	
14:45 - 15:00		T 19	
15:00 - 15:15		T 20	
15:15 - 15:30		T 21	
15:30 - 15:45	Inscripción	-	
15:45 - 16:00	Inscripción	T 23	
16:00 - 16:15	Inscripción	T 25	
16:15 - 16:30	Inscripción	T 30	
16:30 - 17:00	INAUGURACIÓN	CAFÉ	
17:00 - 17:45	PLENARIA 1		
17:45 - 18:00	T11		
18:00 - 18:15	T2		
18:15 - 18:30	T3		
18:30 - 18:45	T4		
18:45 - 19:00	T5		
19:00 - 19:15	T6		
20:30	Cóctel Inaugural CENA	CENA	

PRESENTADORES EN SALA

IX Jornadas Chilenas de Catálisis y Adsorción

23 al 25 noviembre 2016, Termas de Catillo, Parral, Chile

Horario	Miércoles 23	Jueves 24	Viernes 25
09:00 - 10:15		Dr. Romel Jiménez	Dr. Pedro Aguirre
10:45 - 12:00		Dra. Daniela Salinas	Dra. Doris Ruiz
14:30 - 16:30		Dr. Francisco Gracia	
17:45- 19:15	Dr. Patricio Baeza		

Resúmenes de trabajos

IX

JORNADAS DE CATÁLISIS Y ADSORCIÓN

23 - 25 NOVIEMBRE
TERMAS DE CATILLO
PARRAL VII REGION,
CHILE

<http://www.catalisisyadsorcionchile.com/>

ORGANIZA::



AUSPICIA :



CROMTEK

HIGH SURFACE AREA MICROPOROUS CARBONS AS PHOTOREACTORS FOR THE CATALYTIC PHOTODEGRADATION OF METHYLENE BLUE UNDER UV-VIS IRRADIATION

Juan Matos^{a,*}, Vanessa Fierro^{b,*}, Ricmary Montaña^c, Eliram Rivero^c, Alicia Martínez de Yuso^b, Weigang Zhao^{b,d}, Alain Celzard^b

^aBiomaterials Department, Technological Development Unit (UDT), University of Concepcion, Av. Cordillera, 2634, Parque Industrial Coronel, Coronel, Chile

^bInstitut Jean Lamour, UMR Université de Lorraine – CNRS 7198. ENSTIB, 27 rue Philippe Séguin, CS 60036, 88026 Epinal cedex, France

^cVenezuelan Institute for Scientific Research (IVIC), 20632, Caracas 1020-A, Venezuela

^dCollege of Material Engineering, Fujian Agriculture & Forestry University, Fuzhou, Fujian 350002, China

*Corresponding authors. E-mail address: j.matos@udt.cl (J. Matos), vanessa.fierro@univ-lorraine.fr (V. Fierro)

Palabras clave: *Microporous carbons; TiO₂-C composites; photocatalysis.*

INTRODUCTION: An important fraction of the total world production of dyes and azo-dyes is released in textile effluents with concomitant environmental hazards [1]. A novel approach for the removal of organic molecules is the heterogeneous photocatalysis. Because of important advantages, TiO₂ has been reported as the best photocatalyst so far [2]. However, it has important operative disadvantages limiting its scaling-up. These have been solved by using hybrid materials based on TiO₂ and carbon and the combination of adsorption and photocatalytic processes [3-5]. The main objective of the present work was to deal with one of the most important limitations of TiO₂ such as low adsorption of pollutants and therefore low capability of treating high volumes of polluted water. In this sense, high surface area-activated carbons (ACs) were prepared by chemical activation of anthracite with KOH, and the photocatalytic degradation of highly concentrated methylene blue (MB) with UV-irradiated ACs and TiO₂-AC mixtures was investigated.

EXPERIMENTAL: Activated carbons (ACs) were prepared by chemical activation with KOH of Chinese anthracite from Taisi mine. Activation was performed as described elsewhere [4] under N₂ flow at 750°C during 1h. Textural and surface characterization was performed. The experimental set-up for the photocatalytic degradation of MB comprises a cylindrical batch photoreactor of 200 mL, made of Pyrex glass and open to air, with a bottom optical window of diameter 6 cm [4,5]. Irradiation was provided by an Hg lamp with a total photon flux of 1.22×10^{17} photons cm⁻² s⁻¹ [4,5]. Preliminary adsorption experiments in the dark were performed allowing a correct comparison of photocatalytic activities as discussed below. These optimal weights were 6.3 mg for AC samples and 62.5 mg for TiO₂. Samples were maintained in the dark for at least 60 min to achieve adsorption equilibrium. This time is required before irradiation for a proper estimation of the photoactivity. Photocatalytic tests were performed at 25°C with 6.3 mg of ACs or 62.5 mg TiO₂ under stirring in 125 mL of MB solutions having two concentrations: 12.5 and 25 ppm, corresponding to 39.1 and 78.2 μmol L⁻¹, respectively. The TiO₂:AC weight ratio was constant in all experiments and equal to 10:1. MB aliquots were taken from solutions and after centrifugation they were filtered and analyzed by UV-spectrophotometer.

RESULTS AND DISCUSSION: High surface area (ca. 1700-3400 m² g⁻¹) ACs were obtained as a function of the weight ratios (W_{KOH}/W_{Anthracite}) ranging from 1.6 to 5. The

highest values of both BET surface area (Fig.1-left) and of micropore volume to total pore volume ratio were found with a $W_{KOH}/W_{Anthracite}$ ratio of 4 (Fig. 1-middle). Important changes in the oxygen functional groups on AC were also detected /Fig. 1-right).

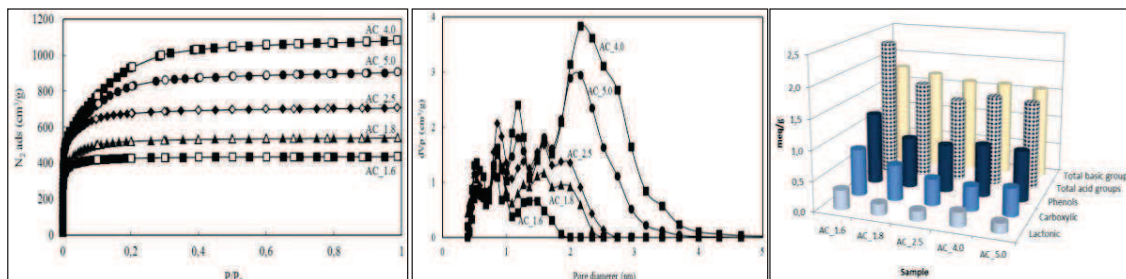


Fig. 1. (Left): N_2 adsorption - desorption (full and empty symbols, respectively) isotherms at -196°C of the ACs, (Middle): Corresponding pore-size distributions, (Right): Acidic and basic functional groups in the ACs samples.

It was found that ACs are photo chemically reactive (Fig. 2-left) and an important synergistic effect with TiO_2 was found (Fig. 2-right). TiO_2 -AC mixtures showed enhancements in the photocatalytic activity up to 6 times higher than commercial TiO_2 . The photocatalytic activity of ACs and binary materials was discussed with respect to textural properties and surface functional groups of carbons. The ratio of micropore volume to total pore volume and the surface pH of the ACs play important roles upon the photocatalytic activity of TiO_2 -AC, and the combination of adsorption followed by photodegradation clearly contributed to the treatment of highly concentrated methylene blue.

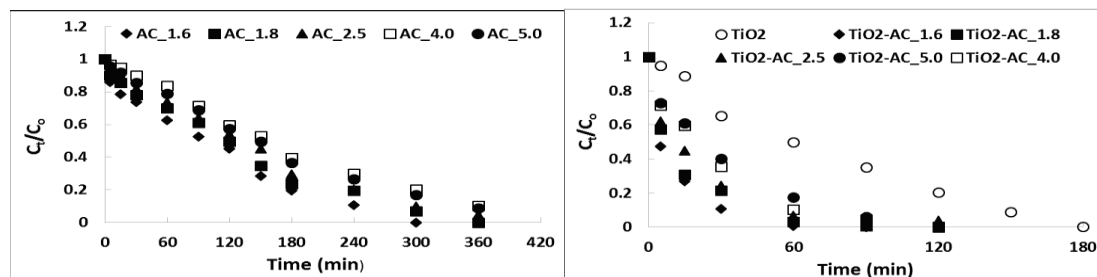


Fig. 2. Kinetics of MB photodegradation on ACs (left) and TiO_2 -ACs (right)

CONCLUSIONS: Not only the surface chemistry but also the pore texture influence the intrinsic photocatalytic activity of microporous ACs. An enhancement of photocatalytic activity of TiO_2 -AC with respect to TiO_2 by a factor of 6.4 was found. This enhancement was ascribed to a synergistic effect estimated by a factor of 4.2. The results suggested that microporous ACs with high $V_{DR}/V_{0.99}$ ratios behave as photoreactors at nanometer scale.

ACKNOWLEDGEMENTS: J. Matos thanks the Chilean Basal Program PFB-27 for the funds supporting this work.

REFERENCES: [1] A. Houas, et al., Appl. Catal. B: Environ. 31 (2001) 145-157. [2] J. Matos, et al., Appl. Catal. B: Environ. 70 (2007) 461-469. [3] J. Matos, et al., Appl. Catal. A: Gen. 417-418 (2012) 263-272. [4] J. Matos, et al., Appl. Catal. A: Gen. 517 (2016) 1-11. [5] J. Matos, et al., Environ. Sci. Pollut. Research 22 (2015) 784-791.

HIDROGENACIÓN SELECTIVA DE *p*-CLORONITROBENCENO SOBRE CATALIZADORES Co@SiO₂ y Co-Pd@SiO₂

Tatiana Bustamante^a, Gina Pecchi^a, Cristian Campos^a

^a Departamento de Fisicoquímica, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad de Concepción

Palabras clave: *core@shell*, cobalto, cloro-nitrocompuestos

INTRODUCCIÓN: Los nitrocompuestos aromáticos en general no tienen una gran aplicación directa, sin embargo, las aminas aromáticas que se obtienen de la reducción selectiva del grupo nitro de un nitrocompuesto tienen una gran demanda industrial ya que son el punto de partida de una amplia gama de productos con variadas aplicaciones [1]. La hidrogenación catalítica de un nitrocompuesto para formar la correspondiente anilina es uno de los métodos más empleados para llevar a cabo esta reacción, sin embargo la presencia de otros grupos funcionales reducibles puede promover la formación de productos secundarios, tales como hidroxilaminas, hidracinas y azoarenos en una fase intermedia de la reacción [2]. Debido a esto surge la necesidad de disponer de catalizadores activos, selectivos y de bajo costo, características, que en su totalidad o en parte, pueden conseguirse mediante el desarrollo de sistemas catalíticos con características estructurales tipo *core@shell*. Las estructuras *core@shell* generan una única unidad formada a partir de componentes multifuncionales con propiedades sinérgicas entre los componentes del *core* y del *shell* [3]. Este trabajo tiene como objetivo sintetizar y caracterizar catalizadores tipo *core@shell*, formados por nanopartículas de Co y Co-Pd recubiertas por SiO₂ (*shell*) para ser utilizadas como nanocatalizadores en la reacción de hidrogenación selectiva de *p*-cloronitrobenceno.

EXPERIMENTAL: Los catalizadores tipo Co@SiO₂ y Co-Pd@SiO₂ fueron preparados por un método hidrotermal mezclando las sales precursoras de los metales en etanol con polivinilpirrolidona (PVP) como agente estabilizante. La mezcla fue sometida a tratamiento térmico a 180°C por 4 h, para posteriormente realizar el recubrimiento con sílice utilizando el método de Stöber en medio básico. Posterior a un proceso de secado (60°C), calcinación (500°C) y reducción (700°C). Los materiales fueron caracterizados por difracción de rayos X (DRX), reducción térmica programada (TPR), adsorción de N₂ a 77K y microscopía electrónica de transmisión (TEM). La actividad catalítica se evaluó en la reacción de hidrogenación de *p*-cloronitrobenceno a *p*-cloroanilina, utilizando los catalizadores previamente reducidos en un reactor batch trifásico a 100°C y 40 bar de H₂, utilizando 40 mg de catalizador y 1 g de *p*-cloronitrobenceno en un volumen de 30 mL de etanol. La reacción se monitorea tomando alícuotas periódicamente por 6 h.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN: Para la especie precursora Co₃O₄@SiO₂ los resultados de adsorción de N₂ a 77K reportan una área superficial BET de 858 m²g⁻¹ y un tamaño de poro de 2.3 nm, indicando la formación de mesoporos, tal como se informa en la Figura 1 en la cual se observa una isoterma tipo IV. Por otro lado, las micrografías TEM de los materiales secados y calcinados que se muestran en la Figura 2 permiten comprobar la formación de las estructuras tipo *core-shell*. En la Fig 2.a) se observan estructuras *core@shell* de tamaño uniforme del orden de 50 nm estables posterior al proceso de secado. La Fig 2.b) correspondiente a los materiales calcinados indican que las estructura

core@shell se mantienen después del proceso de calcinación. Estos resultados permiten concluir que la interacción entre el agente estabilizante (PVP) y a plantilla orgánica (CTA^+) es un proceso efectivo para el desarrollo de la porosidad observada en las estructuras sintetizadas. Los resultados de actividad catalítica muestran unos buenos resultados (50% de conversión de *p*-cloronitrobenceno) y un aumento en la actividad y selectividad a la formación de la anilina en las nanopartículas promovidas con Pd.

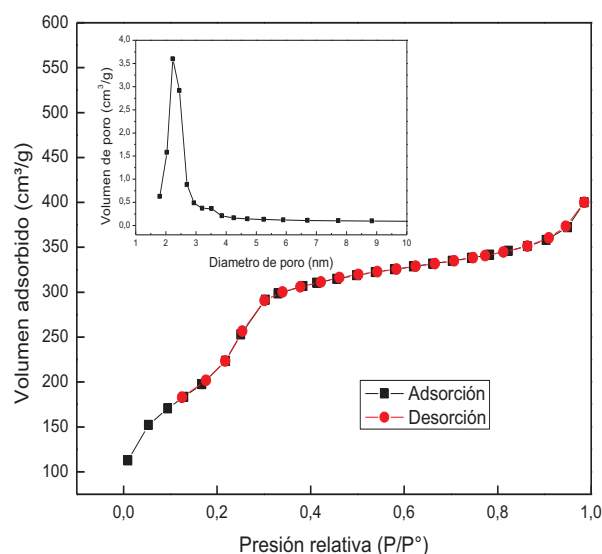


Fig 1. Isothermas de adsorción de N_2 y grafico de distribución de diámetro de poro (interior) para $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$

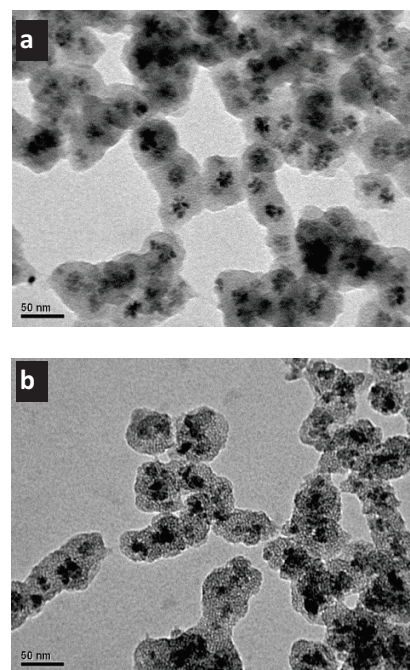


Fig 2. Imágenes TEM a) $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ secado b) $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ Calcinado

CONCLUSIONES: Los resultados experimentales permiten concluir que se ha conseguido sintetizar catalizadores de $\text{Co}@\text{SiO}_2$ y $\text{Co-Pd}@\text{SiO}_2$ activos y selectivos en la reacción de hidrogenación selectiva de *p*-cloronitrobenceno a *p*-cloroanilina con una estructura tipo core@shell

AGRADECIMIENTOS: Los autores agradecen al proyecto FONDECYT 1130005. T Bustamante agradece Beca Dirección de Posgrado y beca REDOC, Universidad de Concepción, Chile.

REFERENCIAS:

- [1]Mendoza MS, Sánchez AV, Manrique CG, Ávila-zárraga JG. QUÍMICA VERDE 2013;24:347–50.
- [2]Kratky V, Kralik M, Mecarova M, Stolcova M, Zalibera L, Hronec M. Appl Catal A Gen 2002;235:225–31.
- [3]Gawande MB, Goswami A, Asefa T, Guo H, Biradar A V, Peng D, et al. Chem Soc Rev 2015;44:7540–90.

Efecto del contenido de La_2O_3 en la formación de ZrO_2 monoclinica para ser utilizado como catalizador en la reacción de transesterificación del aceite de canola

Daniela Salinas^a, Néstor Escalona^b, Catherine Sepulveda^a, J.L.G. Fierro^c, Gina Pecchi^a

^aDepartamento de Físicoquímica, Facultad de Ciencias Químicas, Edmundo Larenas 129, Universidad de Concepción, Chile; ^b Dpto. Ingeniería Química y Bioprocesos, Escuela de Ingeniería, Pontificia Universidad Católica de Chile, Avda.

Vicuña Mackenna 4870, Macul, Santiago, Chile; ^c Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC, 28049 Madrid, Spain.

Palabras clave: La_2O_3 , ZrO_2 , canola oil

INTRODUCCIÓN: Entre las reacciones catalizadas que utilizan ZrO_2 como soporte destacan el reformado de CO_2 donde la zirconia estabiliza al níquel [1], Cu/ZrO_2 en la reacción de conversión selectiva de etanol a la formación de acetaldehído [2], o Cu/ZrO_2 para la producción de CH_3OH a partir de CO e H_2 [3]. La naturaleza química de la ZrO_2 y en particular las fases cristalinas: t- ZrO_2 y m- ZrO_2 , permite obtener un soporte con características ácido/base [2]. Esto es posible gracias al control de variables como: calcinación, precursor metálico impregnado, dopante incorporado, o seleccionando un método de síntesis adecuado. Debido a esto, la ZrO_2 ha tomado fuerza como soporte en reacciones catalíticas. Asimismo, la estabilidad térmica del La_2O_3 , y particularmente sus características básicas han motivado el estudio de incorporación de distintas cargas de La_2O_3 sobre ZrO_2 a través del método sol-gel. En relación con la reacción de transesterificación, ésta toma importancia ya que genera dos productos actualmente con aplicación [4]. De acuerdo a la fuente de triglicéridos (aceite de canola) se requiere de catalizadores sólidos con características básicas para la producción de biodiesel [4], por ello la aplicación de estos sólidos como catalizadores en la reacción. El biodiesel ha recibido atención como un biocombustible sustituyente del petróleo debido a su biodegradabilidad, bajo contenido de sulfuros además de ser un recurso renovable. Por tanto, en este trabajo, se presenta la caracterización de los materiales así como los resultados de actividad catalítica en la reacción de transesterificación del aceite de canola.

EXPERIMENTAL: Los óxidos mixtos han sido sintetizados utilizando el método sol-gel [5]. Para la síntesis se utiliza acetil-acetonato de lantano, $\text{La}(\text{acac})_3$ como precursor de lantano y una disolución al 80% en masa de n-butóxido de zirconio, $\text{Zr}[\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3]_4$ como precursor de zirconio, para generar la mezcla de óxido La_2O_3 - ZrO_2 con carga variable de 1, 2, 3 y 5% en masa de La_2O_3 . Para la reacción de transesterificación se utilizan las condiciones de reacción definidas en un trabajo previo [6].

RESULTADOS Y DISCUSIÓN: De acuerdo a los resultados de la Tabla 1, se observa un aumento del área superficial con la presencia del La_2O_3 sin efecto del contenido. Con relación al diámetro de poro se observa una disminución con el contenido de La_2O_3 sugiriendo un aumento de microporosidad. Los resultados de DRX muestran que la

presencia de La_2O_3 modifica la estructura cristalina del ZrO_2 permitiendo la transformación de fase desde $\text{t-ZrO}_2 \rightarrow \text{m-ZrO}_2$, la cual queda reflejada en la disminución del tamaño de cristal. La cuantificación de los centros básicos es la contribución de m-ZrO_2 [2] además de La_2O_3 y muestra el incremento de la basicidad en los catalizadores cuando aumenta el contenido de La_2O_3 , y la mayor cantidad de sitios la tiene el catalizador 3% La_2O_3 - ZrO_2 y a contenidos mayores de La_2O_3 , la cantidad de sitios básicos se mantiene. Las razones atómicas superficiales La/Zr determinadas por XPS para los catalizadores indican una modificación cuando se incorpora el La_2O_3 , y en concordancia con los obtenidos por DRX se postula una inter-difusión entre La^{3+} y Zr^{4+} , obteniéndose como consecuencia la transformación de fase en el soporte desde trigonal a monoclinica.

Tabla 1. Caracterización textural y estructural de los catalizadores La_2O_3 - ZrO_2

Catalizador	S_{BET} , $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	Diámetro poro, nm	d_{hkl} , nm	$\text{mmol CO}_2 \text{g}^{-1}$	$\text{La/Zr}^{(*)}$
ZrO_2	12	7.0	14.4	n.d.	-
1% $\text{La}_2\text{O}_3\text{ZrO}_2$	23	7.0	14.4	0.024	0.013(0.02)
2% $\text{La}_2\text{O}_3\text{ZrO}_2$	31	7.2	13.8	0.028	0.018(0.04)
3% $\text{La}_2\text{O}_3\text{ZrO}_2$	24	6.5	13.4	0.040	0.032(0.06)
5% $\text{La}_2\text{O}_3\text{ZrO}_2$	23	6.3	12.6	0.036	0.0518(0.11)

(*) La/Zr razón nominal

CONCLUSIONES: La incorporación gradual de La_2O_3 modifica la cristalinidad del ZrO_2 , permitiendo que la ZrO_2 monoclinica aporte con basicidad al catalizador 3% La_2O_3 - ZrO_2 . Este catalizador resulta ser el más activo en la reacción de transesterificación, debido a la contribución de basicidad de la m-ZrO_2 de mediana fuerza que permite llevar a cabo la reacción. XPS confirma la inserción de La^{3+} en m-ZrO_2 permitiendo cambios en el tamaño de cristal además de cambios en la porosidad de la ZrO_2 .

AGRADECIMIENTOS: Los autores agradecen a Conicyt por su proyecto Fondecyt 3150010 y 1130005. Además de agradecer a proyecto FONDEQUIP EQM 120096.

REFERENCIAS: [1]W.Tao, W.Yao, X.Lu, Q.Zhu, G.Li, Z.Zhuo, Int. J. Hydrogen Energy, 39 (2014) 18650-18658.[2]A.G.Sato,D.P.Volanti, DM. Meira, S.Damyanova, E.Longo, J.M.C.Bueno, J. Catal.,307 (2013) 1-17. [3] M.Rhodes, A.Bell, J. Catal., 233 (2005) 198-209.[4]M.R.Avhad, J.M.Marchetti, Renew. Sust. Energ. Rev., 50 (2015) 696-718.[5]G.Pecchi, P.Reyes,T.López, R.Gómez, J. Non-Cryst Solids,345&346 (2004) 624-627. [6]D.Salinas, P.Araya, S.Guerrero, Fuel, 166 (2016) 237-244.

An analytical approach to the catalytic pyrolysis of raw and torrefied *Eucalyptus globulus* on carbon-supported nickel and iron

Luis E. Arteaga-Pérez^a, Oscar Gómez Cápiro^b, Romina Romero^a, Aaron M. Delgado^b,
Patricia Olivera^a, Frederik Ronsse^c, Romel Jiménez

^aTechnological Development Unit. University of Concepción. Coronel. Chile

^bDepartment Chemical Engineering. University of Concepción. Concepción. Chile

^cDepartment of Biosystems Engineering, Ghent University, Coupure Links 653, B-9000 Ghent, Belgium

Key words: Carbon aerogels, Torrefaction, Catalytic pyrolysis

INTRODUCTION: Fast pyrolysis is by far, the simplest route to transform biomass into a very heterogeneous mixture of water, ketones, acids, aldehydes, alcohols, sugars and esters (bio-oil). The main drawbacks of such a mixture is its high oxygen content, high viscosity, acidity and instability during storage [1]. A promising way to overcome these issues is by coupling torrefaction to catalytic fast pyrolysis (CFP) [2,3]. The integration of these processes could lead to a fuel-grade bio-oil with a high content of monoaromatic (MAHs) compounds. ZSM-5 zeolites have shown high activity for upgrading bio-oil during *in situ* CFP. Nevertheless, these zeolites deactivate rapidly due to coking. An alternative is to use transition metals (Ni, Fe, Co) supported on carbon structures, which can lead to the elimination of heavy tars (PAHs) by promoting the formation of light phenols and MAHs in bio-oils. Recently, cellulose-derived carbon aerogels (CAG) have gained interest as catalyst support for CFP, because of its high surface area, tailorable pore size distribution and affinity to adsorb PAHs from bio-oil. Therefore, here we report on the CFP of raw and torrefied *Eucalyptus globulus* over Ni/CAG and Fe/CAG catalysts. The selectivity to interest compounds obtained with those formulations is compared to that obtained over a classic cracking catalysts like HZSM-5.

EXPERIMENTAL: Samples: *Eucalyptus globulus* samples were torrefied at 300±2°C during 15 min according to a previous paper [4]. Both crude and torrefied samples were characterized by elemental analysis and inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES). **Catalysts preparation:** 10 wt% Ni and 10 wt% Fe catalysts were prepared via incipient wetness, using (Ni(NO₃)₂ • 6H₂O, and (Fe(NO₃)₃ • 9H₂O, respectively. Samples were reduced in 40 mL/min H₂ hydrogen according to a procedure reported elsewhere [5–7]. **Characterization:** All samples were characterized by (i) N₂ adsorption-desorption (ii) Transmission electron microscopy (TEM) (iii) X-ray diffraction (XRD), and (iv) Thermogravimetric analysis (TGA). **Catalytic Fast Pyrolysis:** *In situ* catalytic pyrolysis were performed in a pyGC/MS unit (EGA/PY-3030D, Frontier Lab). This device is connected in-line to a gas chromatograph (GC-2010 Plus, Shimadzu) equipped with a mass spectrometry detector (QP 2010 Ultra, Shimadzu).

RESULTS AND DISCUSSION: The catalyst support is predominantly mesoporous with a high specific surface area (Table 1). The impregnation of CAG with Ni salts, do not affected its textural properties, while Fe produced a 50% reduction in S_{BET}, due to the pore filling. Metallic Ni⁰ and Fe⁰ were the main phases as demonstrated by its XRD reflections. TEM confirmed a similar dispersion for both Ni⁰ (14%) and Fe⁰ (14%) on fibers surface instead of pore occlusion or clusters sintering during reduction (Fig.1).

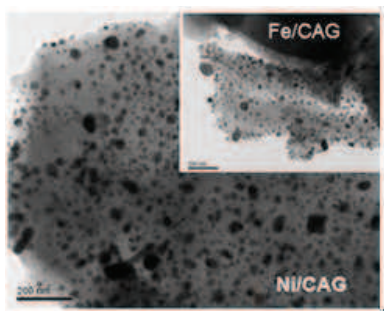


Table 1. Textural and morphologic properties of Ni/CAG and Fe/CAG

Catalysts	Wt.% of metal*		S_{BET} (m^2/g)	Mean Pore diam. (nm)	Pore volume (cm^3/g)	Particle sizes (nm)	
	Mass balance	ICP- OES				Scherrer's	TEM
CAG	-	-	520	5.8	0.21	-	-
Ni/CAG	10	9.4	464	6.4	0.19	8.5	9.3
Fe/CAG	10	9.8	250	5.6	0.23	9.6	11.1

Figure 1. TEM image of Ni/CAG and Fe/CAG

Catalytic pyrolysis assays: Ketones and acids were the main products affected by torrefaction, which indicates the deoxygenation of the raw material (Fig.2). During CFP, high selectivity to gas (CO_x) and negligible alcohol and acid concentrations were obtained over Fe/CAG and Ni/CAG. This is explained by the activity of Fe and Ni in promoting carbonyl bonds cracking and reforming reactions. Selectivity to aromatics for HZSM-5 is nearly three times that for Fe/CAG and Ni/CAG. Nevertheless, the yield to MAHs and light phenols is similar. Main differences in aromatics selectivity was for the PAHs, which were totally crack down over Fe/CAG and Ni/CAG.

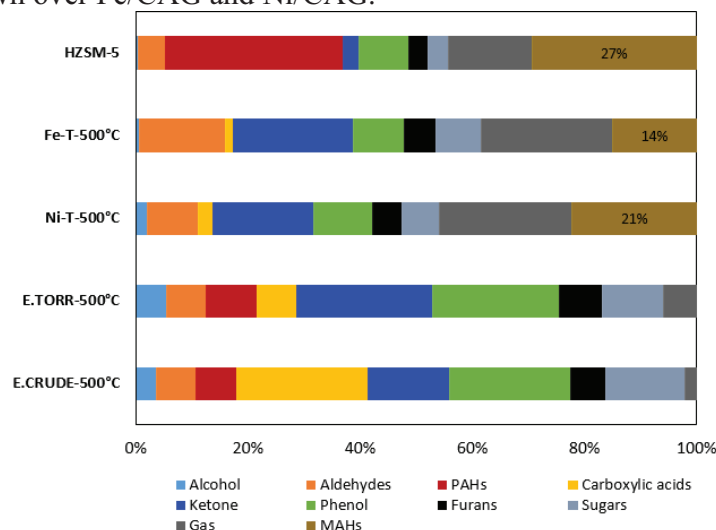


Figure 2. Effect of catalysts on pyrolysis vapors composition. T=500 °C

CONCLUSIONS: Both Fe/CAG and Ni/CAG demonstrated activity for CFP by producing a lighter bio-oil with lower oxygen and acidity than that obtained for non-catalyzed pyrolysis. Despite the aromatic concentration is lower than that produced over HZSM-5, the bio-oil quality is rather better, because of the lower PAHs levels. A further research is required in order to optimize product distribution and to estimate coke deposition effects.

ACKNOWLEDGEMENTS: This work has been financially supported by the project FONDECYT 11150148.

REFERENCES: [1]A. V. Bridgwater, Biomass and Bioenergy. 38 (2012) 68–94. [2]V. Srinivasan, S. Adhikari, S. Chattanathan, S. Park, Energy & Fuels. 26 (2012) 7347–7353.[3]A. Zheng, Z. Zhao, K. Zhao, G. Wei, X. Wang, Energy & Fuels. 28 (2014) 5804-5811 [4] L.E. Arteaga-Pérez, C. Segura, O. Gómez Cápiro, R. Jiménez, Energy. 93 (2015) 1731–1741. [5]J. Grams, M. Niewiadomski, A.M. Ruppert,. Anal. Appl. Pyrolysis. 113 (2015) 557–563.[6]D. Li, M. Tamura, Y. Nakagawa, K. Tomishige, Bioresour. Technol. 178 (2015) 53–64. [7]H. Li, D. Yu, Y. Hu, P. Sun, J. Xia, H. Huang, Carbon N. Y. 48 (2010) 4547–4555.

HIDROGENACIÓN DE CARBONATO HIDRÓGENO DE SODIO SOBRE CATALIZADORES DE Pd/C

Edelmira González^a, Christian Marchant^a, Rafael García^a, Catherine Sepúlveda^a, Néstor Escalona^b

^aDepartamento de Físico-Química, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad de Concepción, Concepción, Chile.

^bDepartamento Ingeniería Química y Bioprocesos, Pontificia Universidad Católica de Chile, Santiago, Chile.

Palabras clave: *carbonato hidrógeno, formiato, Paladio*

INTRODUCCIÓN

En la actualidad debido a procesos naturales y antropogénicos, se reconoce en el CO₂ unos de los principales gases de efecto invernadero. El mayor obstáculo para el establecimiento de los procesos industriales basados en CO₂ como materia prima es su gran estabilidad química.[1] De especial interés es la activación de este gas para su conversión eficiente a productos de mayor valor agregado [2]. Un camino que ha sido poco abordado es su activación y transformación en fase acuosa en condiciones de presión y temperatura ambiente utilizando catalizadores heterogéneos. Anteriormente se probó la actividad catalítica de catalizadores basados en Ru, Ni, Re, Co y Pd soportados en carbón activado, siendo este último metal quien alcanzó una actividad catalítica mayor para la conversión de NaHCO₃ a formiato de sodio (NaHCO₂) [3]. En el presente trabajo, se estudia el contenido metálico y el efecto de la concentración inicial de NaHCO₃ en la actividad catalítica para la reacción de conversión a formiato.

EXPERIMENTAL:

Los catalizadores fueron preparados por impregnación seca utilizando acetilacetato de Paladio (5% de Pd) como sal precursora, sobre un carbón activado comercial (CGRAN), en su forma original (C) y una modificación con He a 500 °C (C500). Usando el catalizador más activo se varió la carga metálica entre 2 a 7%. Los precursores fueron reducidos a 300 °C, temperatura que fue obtenida a partir de los RTP realizados.

Las medidas de actividad catalítica se realizaron en un reactor de vidrio semi-continuo, donde se mezclaron: 100 mL de disolución de NaHCO₃ (1 mol L⁻¹), 500 mg de catalizador a 25 °C con flujo de 60 mL min⁻¹ de H₂ a presión atmosférica. Se extrajeron muestras líquidas en función del tiempo, las cuales fueron analizadas y cuantificadas por HPLC, mediante una curva de calibración para la producción de NaHCO₂. La presencia de fases gaseosas se analizó en línea a través de cromatografía de gases.

Los catalizadores fueron caracterizados mediante adsorción de nitrógeno a 77 K, reducción térmica programada (RTP), acidez total, y se realizarán medidas de MET, DRX, XPS.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN:

Los resultados de actividad catalítica de los catalizadores de Pd/C y Pd/C500 se muestran en la Fig. 1, expresados en mol de NaHCO₂ formado por gramo de metal. Se observa en esta figura que el catalizador Pd/C500 presenta una mayor actividad catalítica en la conversión de NaHCO₃ a NaHCO₂ que el de Pd/C, sugiriendo que la disminución de grupos funcionales favorece la distribución de los sitios activos metálicos de Pd sobre la superficie del soporte. Medidas de MET y quimisorción de CO se realizarán para respaldar este resultado. El análisis de los productos gaseosos durante la reacción no mostró presencia de CO y CH₄.

En la Fig 2 se muestra la influencia de la carga metálica en la formación de NaHCO_2 , sobre catalizadores de $\text{Pd}(x)/\text{C500}$, observándose que la mayor actividad catalítica se obtendría con un contenido de Pd cercana al 5%. Este resultado podría ser atribuido a que las especies de Pd con este porcentaje estarían todas dispersas sobre la superficie del carbón, y que a mayores contenidos se formarían agregados de metal. Medidas de XPS y DRX se realizarán para analizar este comportamiento.

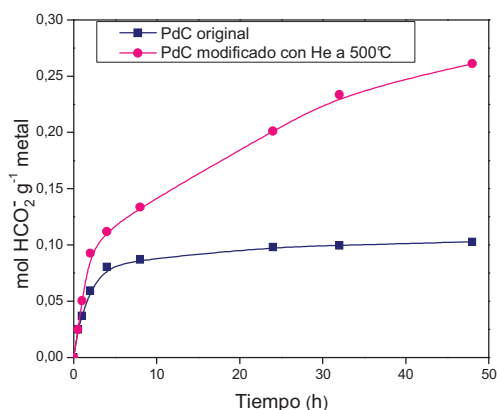


Figura 1. Formación de HCO_2^- en función del tiempo de catalizadores de Pd/C original y modificado.

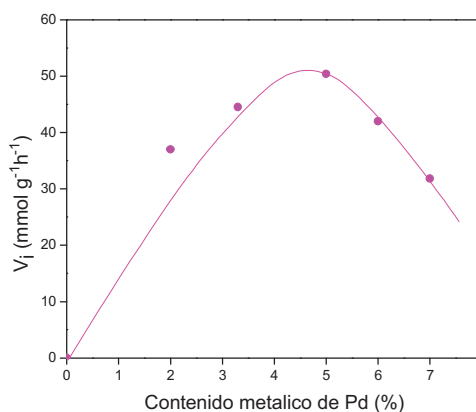


Figura 2. Velocidades iniciales de la formación de HCO_2^- respecto al contenido metálico de Pd.

Al aumentar la concentración inicial de NaHCO_3 , usando el catalizador Pd (5%)/C500, la velocidad inicial de formación de formiato también aumentó. Al igual que lo reportado en el trabajo de Wrighton [4], se encontró una dependencia de primer orden entre la concentración inicial de NaHCO_3 y la velocidad de hidrogenación de NaHCO_3 .

CONCLUSIONES:

La disminución de grupos funcionales superficiales favorece la actividad catalítica del Pd en la transformación de NaHCO_3 a NaHCO_2 . El catalizador de Pd/C500 con un 5% de metal presentó la mayor formación de producto, probablemente por la mejor distribución del metal sobre la superficie del soporte modificado. Los resultados del efecto de la concentración del NaHCO_3 señalan que la reacción sería de primer orden respecto a este reactivo.

AGRADECIMIENTOS: Los autores agradecen a la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad de Concepción y a CONICYT (Proyecto FONDECYT 1150953 y beca Magister 22160760).

REFERENCIAS:

- [1] R. García, G. Soto, N. Escalona, C. Sepúlveda, M. Orellana, N. Morales, L. R. Radovicb, R. Buitrago-Sierra, F. Rodríguez-Reinoso, A. Sepúlveda-Escribano, *Quim. Nova*, 38 (2015) 506-509.
- [2] Toshiyasu Sakakura, Jun-Chul Choi, and Hiroyuki Yasuda, *Chem.Rev.*, 107 (2007) 2365-2387.
- [3] E. González, C. Marchant, C. Sepúlveda, R. García, T. Ghampson, N. Escalona, *CICat* (2016).
- [4] Charles J. Stalder, Shuchi Chao, David P. Summers, and Mark S. Wrighton, *J. Am. Chem. SOC.*, 105 (1983) 6318-6320.

EFFECTO DEL CONTENIDO METÁLICO EN LA CONVERSIÓN DE FURFURAL SOBRE CATALIZADORES DE $\text{ReO}_x/\text{SOPORTE}$.

Felipe Toledo^a, C. Sepúlveda^a, R. García^a, J.L.García-Fierro^b, R. Serpell^c, N. Escalona^d

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

^bInstituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC, Cantoblanco, 28049, Madrid, España.

^cDepartamento de Ingeniería y Gestión de la Construcción, Escuela de Ingeniería, Pontificia Universidad Católica de Chile, Avenida Vicuña Mackenna 4860, Macul, Santiago, 7820436, Chile.

^dDepartamento de Ingeniería Química y Bioprocesos, Escuela de Ingeniería, Pontificia Universidad Católica de Chile, Avenida Vicuña Mackenna 4860, Macul, Santiago, 7820436, Chile.

Palabras clave: Furfural, hidrotratamiento, renio

INTRODUCCIÓN

La creciente demanda del petróleo y el continuo aumento en su valor, ha impulsado la búsqueda de energías renovables como la biomasa, para la obtención de productos químicos y biocombustibles. A partir de los derivados de la biomasa se pueden obtener diferentes compuestos químicos, uno de ellos es el furfural. Este compuesto se obtiene principalmente de la hidrólisis de la hemicelulosa y puede ser transformado en productos químicos de alto valor agregado, tales como tetrahydrofurano, alcohol furfúrico, entre otros. Diferentes catalizadores metálicos han sido estudiados en las reacciones de conversión de furfural [1]. Por otro lado, estudios muestran que los catalizadores de $\text{ReO}_x/\text{soporte}$ tienen una alta actividad y selectividad hacia productos desoxigenados para la conversión de guaiacol, molécula modelo del bio-oil [2]. Sin embargo para el furfural no se han reportado reacciones de conversión con catalizadores $\text{ReO}_x/\text{soporte}$. Por este motivo, en este trabajo se estudió el efecto del contenido metálico en la actividad catalítica y selectividad para la conversión de furfural sobre catalizadores de $\text{ReO}_x(x)/\text{SiO}_2$.

EXPERIMENTAL

Los catalizadores se sintetizaron por el método de impregnación incipiente sobre SiO_2 , utilizando Perrenato de Amonio como sal precursora. Las muestras se dejaron macerando a temperatura ambiente por 24 h, para luego secarlas en estufa durante 12 h a 100°C hasta evaporar el solvente. Finalmente fueron calcinadas a 300°C por 30 minutos. La actividad catalítica de los catalizadores se realizó en un reactor batch a 200°C y 40 bar de H_2 . Se tomaron muestras periódicamente durante 4 h y se analizaron por GC-FID. Los catalizadores fueron caracterizados por adsorción-desorción de N_2 , DTP- NH_3 , RTP, DRX, y XPS.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados de adsorción y desorción de N_2 mostraron que la superficie específica y el volumen de poro del soporte disminuyen gradualmente a medida que aumenta el contenido de Re, sugiriendo que el metal fue depositado de forma homogénea sobre el soporte. Los perfiles de DTP- NH_3 para todos los catalizadores, mostraron que la mayor cantidad de NH_3 desorbido ocurre bajo los 300°C , en el rango de los sitios ácidos débiles [3]. Por otro lado, mediante RTP de los catalizadores se observó un pico de reducción intenso centrado, el cual fue asignado a la reducción del óxido de Re^{+7} a Re^0 . Los resultados de DRX de los catalizadores de $\text{ReO}_x(x)/\text{SiO}_2$, mostraron que a partir del contenido metálico de 1.1 átomos de Re por nm^2 de soporte, se observaron especies cristalinas del metal asignadas a ReO_4^- ,

que aumentan su intensidad a medida que incrementa el contenido de Re. Los resultados de conversión en función del tiempo sobre los catalizadores de $\text{ReO}_x(x)/\text{SiO}_2$ a 200 °C y 40 bar de presión de H_2 , mostraron que el principal producto de reacción fue el alcohol furfurílico seguido de 2-metilfurano y en menor cantidad furano y 2-metiltetrahidrofurano. Por otro lado, la distribución de los productos calculadas a un 10 % de conversión del furfural, no fue modificada por efecto del contenido metálico, sugiriendo que los sitios activos no fueron modificados sobre los catalizadores. Las velocidades iniciales calculadas a partir de los gráficos de conversión en función del tiempo sobre los catalizadores $\text{ReO}_x(x)/\text{SiO}_2$, se resumen en la Figura 1. En esta figura se observa que la actividad aumenta con el contenido metálico hasta 1.4 átomos de Re por nm^2 de soporte y luego disminuye. Este aumento de la actividad puede ser atribuido a un aumento gradual de los sitios activos en función del contenido metálico hasta 1.4 átomos de Re por nm^2 de soporte. La disminución de la actividad sobre este contenido, podría ser atribuido a una pérdida de sitios activos por formación de cluster de ReO_x . Medidas de XPS aclararán esta tendencia.

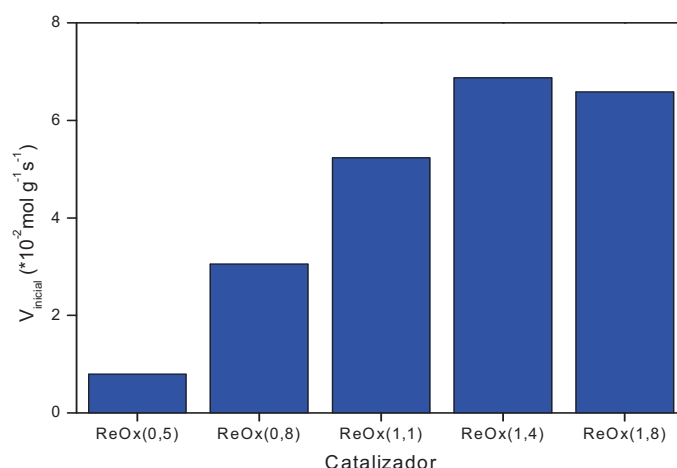


Fig 1. Velocidad inicial para la actividad catalítica en la reacción de conversión de furfural sobre catalizadores de $\text{ReO}_x(x)/\text{SiO}_2$.

CONCLUSIONES

Los catalizadores de ReO_x presentaron una alta actividad catalítica en la conversión de furfural, obteniendo alcohol furfurílico como principal producto de reacción. Por otro lado, los sitios activos no fueron modificados por efecto del contenido metálico y la mayor actividad catalítica fue atribuida a la mayor dispersión del ReO_x sobre el soporte.

AGRADECIMIENTOS Proyecto FONDECYT 1140528,
Facultad de Ciencias Químicas, Universidad de Concepción.

REFERENCIAS

- [1] S. Sitthisa, D.E. Resasco, Catal. Lett., 141, (2011) 784-791.
- [2] K. Leiva, N. Martínez, C. Sepúlveda, R. García, C.A. Jiménez, D. Laurenti, M. Vrinat, C. Geantet, J.LG. Fierro, I.T. Ghampson, N. Escalona, Appl. Catal., A, 490, (2015) 71-79.
- [3] R. Nava, B. Pawelec, P. Castaño, M.C. Álvarez-Galván, C.V Loricera, J.LG. Fierro, Appl Catal. B, 92, (2009) 154.

Remoción de moléculas orgánicas sulfuradas adsorbidas sobre soportes inorgánicos por Biodesulfuración.

P. Carvajal^b, M. Alejandro Dinamarca^a, P. Baeza^c E. Camú^c and J. Ojeda^{a*}

^a Centro de MicroBioinnovación, Escuela de Nutrición, Universidad de Valparaíso, Casilla 5001, Valparaíso, Chile.

^b Escuela de Nutrición, Facultad de Farmacia, Universidad de Valparaíso, Casilla 5001, Valparaíso, Chile.

^c Instituto de Química, Facultad de Ciencias, Pontificia Universidad Católica de Valparaíso, Casilla 4059, Valparaíso, Chile

Palabras clave: Adsorción, Moléculas orgánicas sulfuradas, Biodesulfuración.

INTRODUCCIÓN: La eliminación de moléculas orgánicas sulfuradas presentes en el combustible se realiza a través del proceso denominado Hidrodesulfuración (HDS). Esta metodología elimina moléculas como tiofeno, benzotiofeno (BT) y dibenzotiofeno (DBT), pero para el tratamiento de los derivados alquilados de dibenzotiofeno que tienen grupos, especialmente 4,6-dimethyldibenzothiophene (4,6-DMDBT) se deben modificar las condiciones experimentales, utilizando elevadas presiones y temperaturas. En este contexto, la desulfuración por adsorción es una tecnología que remueve moléculas sulfuradas utilizando condiciones de temperatura y presión cercanas a la ambiental. A pesar de los numerosos estudios realizados sobre el proceso de desulfuración por adsorción, aún existen dificultades no resueltas, como la regeneración del material adsorbente. Actualmente, el método más utilizado para la eliminación de los sustratos adsorbidos es la calcinación del material, el cual produce la liberación de dióxido de azufre (SO₂) al medio ambiente. En este contexto, se deben buscar nuevas alternativas de regeneración que no produzcan un daño ambiental. A respecto, surge la Biodesulfuración (BDS) la cual es un proceso realizado por microorganismos capaces de eliminar selectivamente moléculas organosulfuradas sin alterar el esqueleto carbonado del combustible ni la generación de gases contaminantes [1]. Este trabajo estudia la eliminación ambientalmente amigable de moléculas orgánicas sulfuradas adsorbidas sobre materiales inorgánicos mediante el proceso de BDS. Además, se estudió la influencia de las propiedades fisicoquímicas de los materiales inorgánicos en los procesos de adsorción y eliminación de moléculas orgánicas sulfuradas.

EXPERIMENTAL: *Rhodococcus rhodochrous* IGTS8 fue crecido en un medio de cultivo basal A libre de azufre [2], suplementado con succinato y citrato de sodio como fuente de carbono y DBT como única fuente de azufre. El proceso de adsorción de los sustratos sulfurados, DBT (100 ppm) y 4,6-DMDBT (100 ppm), se llevó a cabo en matraces de 50 ml utilizando 1.0 g de Silice (Si), Sepiolita (Sep) y Alúmina (Al) en dos tamaños de partículas (0.063–0.4250 y 1.18–2.00 mm). Para la reacción de BDS los microorganismos fueron puestos en un matraz de 25 ml el cual contenía medio de cultivo A (10 ml) y 1.0 g de soporte con el DBT o 4,6-DMDBT adsorbido. La reacción fue llevada a cabo a 30 °C en agitador rotatorio a 200 rpm durante 48 h. El contenido de DBT y 4,6-DMDBT fueron analizados por cromatografía de gases.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN: Los máximos valores de adsorción de DBT y 4,6-DMDBT sobre los soportes estudiados, a un tiempo de 72 h utilizando dos tamaños de partículas se pueden ver en la Tabla 1. De análisis de dicha tabla se puede observar una mayor adsorción de ambos sustratos sulfurados cuando se utiliza un tamaño de partícula menor. Una mayor relación área superficial por volumen de material y un camino más corto de difusión para el adsorbato explicarían este comportamiento. Por otro lado, las diferencias

observadas en los valores de adsorción entre DBT y 4,6-DMDBT observadas en la Tabla 1, se deben a las diferentes interacciones existentes entre los sustratos y los grupos superficiales presentes en la superficie de los soportes.

Tabla 1: Influencia del soporte y tamaño de partículas sobre la adsorción de sustratos sulfurados.

Soporte	Tamaño de Partícula (mm)	DBT adsorbido (g L^{-1}) ($\times 10^{-3}$) (24 h)	4,6-DMDBT adsorbido (g L^{-1}) ($\times 10^{-3}$) (24 h)
Alúmina	0.43–0.063	22.9	10.5
Sílice		29.9	18.0
Sepiolita		18.5	16.9
Alúmina	1.18–2.0	4.8	3.9
Sílice		5.0	10.8
Sepiolita		9.6	5.8

La Tabla 2 muestra los valores del porcentaje de remoción de los sustratos sulfurados adsorbidos sobre los diferentes soportes, a través del proceso de BDS. Los resultados obtenidos demuestran que la remoción de DBT y 4,6-DMDBT es dependiente del tipo del adsorbente utilizado, encontrándose una mayor actividad sobre Si y Sep. Estos resultados se explican por las diferentes interacciones observadas entre las células y el soporte, las cuales pueden deberse a los diferentes tamaños de las bacterias, su diferente fuerza iónica o a la estructura superficial de los grupos de los soportes [3]. La mayor remoción de DBT en comparación con la de 4,6-DMDBT podría explicarse por la menor capacidad de los microorganismos de degradar moléculas con grupos alquilo.

Tabla 2: Porcentaje de remoción de sustratos sulfurados a través de la reacción de BDS.

Sustrato Sulfurado	Soporte	Porcentaje de Remoción de Sustrato Sulfurado (%)
DBT	Al	19.1
	Si	70.6
	Sep	80.5
4,6-DMDBT	Al	10.2
	Si	36.7
	Sep	55.8

CONCLUSIONES: Es posible demostrar que el proceso de BDS por adsorción en soportes inorgánicos, presenta una alternativa innovadora para ser utilizada en la eliminación de moléculas sulfuradas adsorbidas en los procesos de desulfuración por adsorción.

AGRADECIMIENTOS: Proyecto Fondecyt 1150544

REFERENCIAS:

- [1] Li W, Wang MD, Chen H, Shi Y Biodesulfurization of dibenzothiophene by growing cells of *Gordonia sp.* in batch cultures Biotechnol. Lett., 28 (2006) 1175-1179.
- [2] Maghsoudi S, Vossoughi M, Kheirloomoom A, Tanaka E, Katoh S Biodesulfurization of hydrocarbons and diesel fuels by *Rhodococcus sp.* Strain P32C1. Biochem Eng J. 8 (2001) 151-156.
- [3] Dinamarca MA, Rojas A, Baeza P, Espinoza G, Ibacache-Quiroga C, Ojeda J Optimizing the biodesulfurization of gas oil by adding surfactants to immobilized cell systems. Fuel 116 (2014) 237-241.

HIDROGENACIÓN DE CARBONATO HIDROGENO DE SODIO SOBRE CATALIZADORES DE Ru/C. EFECTO DE LOS GRUPOS FUNCIONALES SUPERFICIALES Y DEL pH

Christian Marchant^a, Edelmira Gonzalez^a, Rafael García^a, Catherine Sepúlveda^a, Néstor Escalona^b.

^aUniversidad de Concepción, Facultad de Ciencias Químicas, Departamento de Físico Química.

^bPontificia Universidad Católica de Chile, Facultad de Química, Departamento Ingeniería Química y Bioprocesos.

Palabras clave: *Hidrogenación, Carbonato Hidrogeno, Carbón Activado*

INTRODUCCIÓN: Los altos niveles de CO₂ que presenta la atmósfera producto de la industrialización, ha traído consecuencias graves en el ambiente, siendo el principal causante del calentamiento global [1]. Es por esto, que para minimizar los niveles actuales de CO₂, surge la idea de utilizar esta molécula como un punto de partida para la síntesis de productos químicos con valor agregado [1-2]. Diferentes estudios muestran que mediante la hidrogenación de la molécula de CO₂ se pueden obtener una gran cantidad de compuestos del tipo “building block C1”, siendo el mayor obstáculo la estabilidad del CO₂ [2]. Una propuesta es la hidrogenación catalítica de CO₂ en fase acuosa (HCO₃⁻) a ion formiato (HCO₂⁻) sobre catalizadores homogéneos de Ru [2-3]. Se ha reportado que existe una relación entre el soporte y la actividad catalítica en este tipo de reacciones, sugiriendo que los grupos OH favorecen la hidrogenación de HCO₃⁻ [4]. Por otro lado, estudios teóricos han mostrado que a aumentar el pH del medio de reacción se ve favorecida la formación de HCO₂⁻ [5]. En este trabajo, se presentan resultados preliminares de la influencia de los grupos funcionales del soporte y el efecto del pH del medio en la reacción de reducción de HCO₃⁻ a HCO₂⁻ sobre catalizadores de Ru/C.

EXPERIMENTAL: La modificación de los grupos superficiales oxigenados del carbón activado comercial (Darco MRX) se logró mediante impregnación de HNO₃ (3 mol L⁻¹) (C-3), y mediante tratamiento térmico con He a 500°C (C-500). Los catalizadores se prepararon mediante impregnación seca, con un contenido en masa de 2% de Ru. La activación de cada catalizador se realizó mediante hidrogenación a 300°C por 4 h. Las medidas de actividad catalítica se realizaron en un reactor semi-continuo a 25°C, con un flujo de 50 mL/min de H₂ a presión atmosférica, usando 100 mL de NaHCO₃ (1 mol L⁻¹) y 500 mg de catalizador. Los productos líquidos y gaseosos de la reacción fueron analizados por HPLC y GC respectivamente. Los soportes y catalizadores fueron caracterizados mediante: adsorción-desorción de N₂, RTP, DTP y acidez superficial.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN: Los resultados de DTP arrojaron un aumento de los grupos funcionales con el tratamiento de HNO₃, mientras que a partir del tratamiento con He a 500°C, se produjo una disminución de estos grupos. Por otro lado, en el RTP de los catalizadores, se obtuvo solo una señal de reducción a 250 °C atribuidas a la reducción de Ru³⁺ a Ru⁰ [6]. Los perfiles de DTP de todos los soportes reducidos bajo las mismas condiciones de los catalizadores, mostraron una disminución de los grupos funcionales con mayor acidez. Estos resultados están de acuerdo con las medidas de acidez total, encontrando una diferencia sustantiva en la fuerza ácida de los soportes sin modificar y el modificado con HNO₃. Estos resultados serán corroborados mediante DTP-NH₃. Como se

puede observar en la figura 1, los resultados de la actividad catalítica, muestran que el catalizador de Ru/C-500 tiene una mayor actividad en comparación con el soporte original, y por el contrario el catalizador de Ru/C-3 mostró una disminución en la actividad catalítica. Se postula que un soporte con menor superficialidad química favorece la distribución de los sitios activos de Ru. Se espera que los futuros análisis de difracción de R-X, microscopía electrónica y quimisorción de CO, comprueben esta afirmación. En la figura 2 se observa que al aumentar el pH del medio a 10, se favorece la actividad catalítica del Ru/C en comparación a la reacción a pH = 8, por lo que el desplazamiento del equilibrio que se logra hacia el ion CO_3^{2-} hace que la actividad aumente considerablemente.

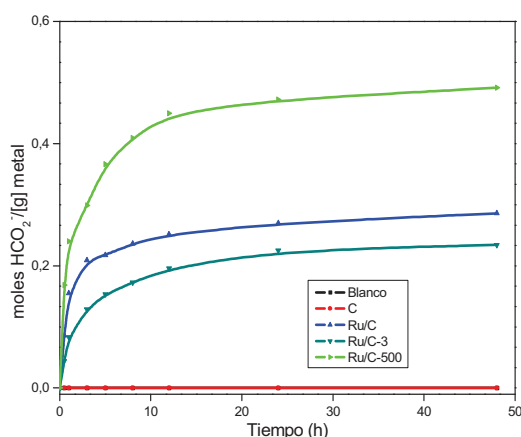


Fig.1 Medición de la actividad catalítica de los catalizadores de Ru/soporte

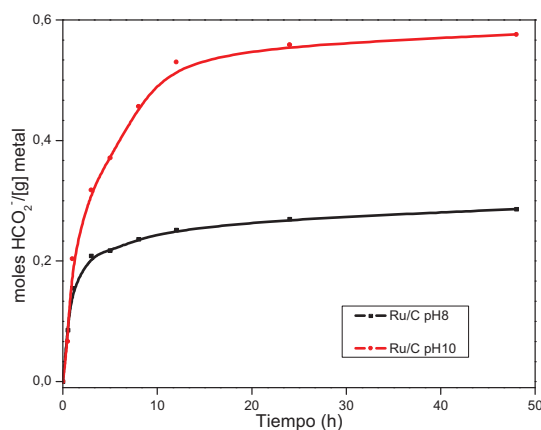


Fig.2 Medición de la actividad catalítica del Ru/C a distinto pH.

CONCLUSIONES: En primera instancia se observa una mayor actividad catalítica en la reacción de hidrogenación del HCO_3^- en los sistemas donde los soportes presentan un número menor de grupos ácidos en su superficie. Este mayor carácter hidrofóbico superficial favorecería una mejor dispersión de la fase activa de Ru. Por otra parte, los resultados muestran que al aumentar el pH del medio de reacción, se promueve una mayor formación de HCO_2^- , concluyéndose que el ion carbonato, especie predominante a altos valores de pH, sería una especie más reactiva que el ion carbonato hidrogeno en esta reacción de hidrogenación.

AGRADECIMIENTOS: Los autores agradecen a la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad de Concepción y a CONICYT (Proyecto FONDECYT 1150953).

REFERENCIAS:

- [1] Y. Wang, M.D. LeVan, J. Chem. Eng. Data, 55(2010) 3189-3105.
- [2] J. Gong, Chem. Soc. Rev, 40(2011) 3703-3727.
- [3] P. G. Jessop, F. Joó, C. Tai, Coord. Chem. Rev, 248(2004) 2425-2442.
- [4] C. Hao, S. Wang, M. Li, L. Kang, X. Ma, Catal. Today, 148 (2009) 405-410.
- [5] S. Moret, P.J. Dyson, G. Laurenczy. Nat. Commun, (2014) 5.
- [6] A. M. Henge, N. S. Bi Radar, C. V. Rode, Catal. Lett, 142(2012), 779 –787

CONSECUENCIAS CATALÍTICAS DE LA ADICIÓN DE GALIO EN LA SÍNTESIS DE METANOL SOBRE CATALIZADORES DE COBRE

Alejandro Karelovic*, Juan Medina, Manuel Figueroa, Raydel Manrique, Romel Jiménez

Laboratorio de Carbono y Catálisis, Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería, Universidad de Concepción (Chile) *Autor para correspondencia: akarelov@udec.cl

Palabras clave: *Síntesis de metanol, Cu-Ga/SiO₂, in-situ DRIFS*

INTRODUCCIÓN: La conversión de CO₂ a metanol abre nuevos desafíos para la catálisis dada la necesidad de trabajar en plantas pequeñas a baja presión y temperatura. Además, la reacción reversa de la water-gas-shift (RWGS) ocurre normalmente sobre los catalizadores de cobre dando lugar a la formación de CO y por ende disminuyendo la selectividad a metanol [1]. Es necesario entender el funcionamiento de los catalizadores para desarrollar materiales que sean lo suficientemente activos para operar a baja temperatura y presión y además posean una alta selectividad a metanol. Este trabajo se propone estudiar el efecto de la presencia de galio como promotor del cobre en las dos reacciones principales que ocurren en el catalizador: Formación de metanol y RWGS.

EXPERIMENTAL: Se prepararon catalizadores Cu(10% p/p)/SiO₂ y Cu(10% p/p)-Ga/SiO₂ por el método de microemulsiones inversas [2]. Se usó SiO₂ (Alfa Aesar, 100 m²/g) como soporte para aislar el efecto del metal y el promotor, dado que SiO₂ es inerte en la síntesis de metanol [3]. La fase orgánica (hexano) y el surfactante (Brij L-4, Sigma Aldrich) se mezclan y luego de unos minutos de agitación se añade una solución acuosa que contiene el o los precursores metálicos (Nitratos de cobre y galio, 0,65 M). Una vez que se estabiliza el sistema, se agrega hidracina (80 %v/v en agua) como agente reductor para formar las nanopartículas (razón molar Hidracina/Metal = 10). Luego se agrega el soporte y se agita por 12 horas. El sólido se separa mediante filtración al vacío y se seca a 105°C por 12 horas. Finalmente se calcina a 350°C por 4 horas con una rampa de calentamiento de 5°C/min. Los catalizadores fueron caracterizados mediante TGA, quimisorción de N₂O, TPR, TEM, STEM y XRD. 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 a una presión de 8 bar, con una razón H₂/CO₂ = 3 y flujo total de 20 mL/min.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN: Todos los catalizadores preparados, tanto Cu/SiO₂ como Cu-Ga/SiO₂, presentan nanopartículas de Cu de tamaños de alrededor de 5 nm, corroborado mediante TEM y quimisorción de N₂O. La actividad de los catalizadores se presenta en la Fig. 1. Se observa que para el catalizador sin adición de galio la velocidad intrínseca de formación de metanol a 240°C es del orden de 10⁻⁶ s⁻¹, mientras que la presencia de un 1% p/p de Ga aumenta la velocidad dos órdenes de magnitud. Aumentos del contenido de galio hasta 2 y 5% en peso aumentan aún más la velocidad de formación de metanol. La velocidad de formación de CO mediante la RWGS no es afectada por la presencia de galio, lo que demuestra el efecto promotor selectivo del galio hacia la reacción de síntesis de metanol. Se estudió el efecto de las presiones parciales de los dos reactivos sobre la velocidad de la síntesis de metanol y RWGS. El orden de reacción para RWGS con respecto a hidrógeno es cero para Cu/SiO₂ y Cu-Ga/SiO₂ lo que demuestra que la

formación de CO no está relacionada con especies que contienen hidrógeno, como los formiatos (HCOO). Por otro lado, la velocidad de formación de metanol tiene un orden 1.7 con respecto a hidrógeno para el catalizador Cu-Ga/SiO_2 , pero un orden 1 para Cu/SiO_2 , lo que indica que la presencia de galio estaría modificando el mecanismo de adición de H a las especies intermediarias. En la figura 2 se observan los resultados in situ DRIFTS para la región correspondiente a las vibraciones C-H. En el caso del catalizador Cu/SiO_2 se evidencia la formación de especies formiato (HCOO) adsorbidas sobre Cu, cuyas bandas características aparecen a 2927 y 2850 cm^{-1} [4]. No hay especies adsorbidas sobre el soporte. Cuando la reacción se efectúa sobre el catalizador modificado con Ga, se observa la aparición de nuevas bandas, a 2970 cm^{-1} y la más intensa a 2900 cm^{-1} . Estas corresponden a especies formiato adsorbidas sobre Ga_2O_3 [5]. En consecuencia, durante la reacción el galio se presenta en forma de óxido Ga_2O_3 , capaz de adsorber especies formiato. Estas especies son reactivas y desaparecen cuando la alimentación se cambia de H_2/CO_2 a H_2 . Por otro lado, durante la reacción se presentan especies CO adsorbidas sobre Cu, evidenciadas por una banda a 2078 cm^{-1} , lo que es indicativo de especies de cobre en estado reducido. Este resultado se observa para los catalizadores Cu/SiO_2 y Cu-Ga/SiO_2 , lo que indica que la presencia de galio no afecta el estado de oxidación de Cu, manteniendo éste un carácter metálico durante la reacción.

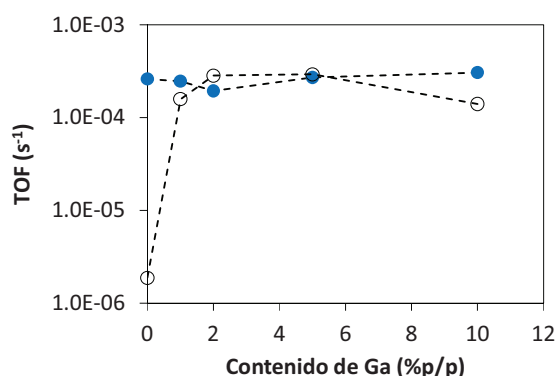


Fig. 1: Influencia del contenido de galio en catalizadores $\text{Cu(10\%)-Ga/SiO}_2$ sobre la velocidad intrínseca de formación de CO (círculos llenos) y metanol (círculos vacíos). $T = 240^\circ\text{C}$.

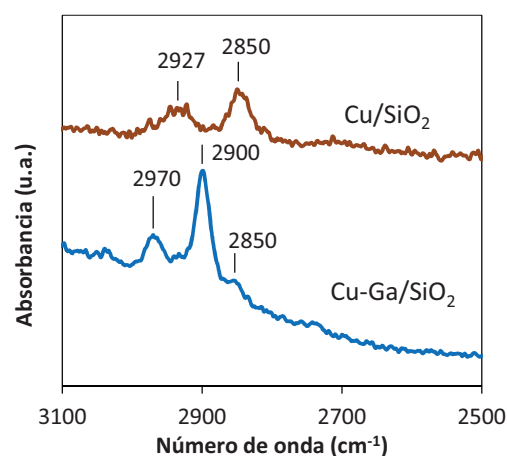


Fig. 2: Resultados in situ-DRIFTS a 210°C y 5 bar con alimentación $\text{H}_2/\text{CO}_2 = 3$ (35 mL/min).

CONCLUSIONES: La modificación de catalizadores de cobre mediante la adición de galio resulta en un incremento de dos órdenes de magnitud en la velocidad de formación de metanol, mientras que la reacción RWGS no se ve modificada. El efecto promotor del galio estaría relacionado con un cambio en el mecanismo de reacción que involucraría más etapas de hidrogenación de intermediarios así como en una modificación de las especies superficiales, especialmente la aparición de formiatos (HCOO) adsorbidos sobre Ga_2O_3 . El estado de oxidación del cobre no se ve afectado por galio y se mantiene reducido durante la reacción.

AGRADECIMIENTOS: Proyecto Fondecyt de Iniciación 11140635

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] S. Eriksson, U. Nylén, S. Rojas, M. Boutonnet, *Applied Catalysis A: General* 265 (2004) 207-219. [3] I.A. Fisher, H.C. Woo, A.T. Bell, *Catalysis Letters* 44 (1997) 11-17. [4] J. Saussey, J.C. Lavalley, *J Mol. Catal.* 50 (1989) 343-353. [5] S.E. Collins, M.A. Baltanás, A.L. Bonivardi, *J Catal* 226 (2004) 410-421.

AMINACIÓN DE 5-HIDROXIMETILFURFURAL Y DODECANOL SOBRE CATALIZADORES 2%Rh/SiO₂.

Doris Ruiz^a, Héctor Oliva^a, Juan Vera^a, Atte Aho^b, Dmitry Yu. Murzin^b.

^a Departamento de FísicoQuímica, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad de Concepción, Chile.

^b Laboratory of Industrial Chemistry and Reaction Engineering, Process Chemistry Centre, Åbo Akademi University, Turku, Finland

Palabras clave: 5-hidroximetilfurfural, Dodecanol, aminación reductiva

INTRODUCCIÓN: En la industria química la síntesis de aminas es de gran importancia debido a su uso como intermediarios en una serie de aplicaciones incluyendo el área farmacéutica y de agricultura [1]. Existen diversos métodos para la obtención de estos compuestos, sin embargo, un área poco estudiada es la aminación reductiva de alcoholes [2] o de compuestos carbonílicos mediante una ruta catalítica directa, utilizando NH₃ e H₂. Este trabajo ha centrado su atención en la aminación de dodecanol, que podría generarse en grandes cantidades por hidrogenación de ácidos grasos, y además en la aminación de 5-hidroximetilfurfural (HMF), compuesto que presenta interesantes vías de reacción y que proviene de la biomasa. La aminación de ambos sustratos ha sido poco estudiada, el dodecanol ha sido estudiado recientemente por D. Murzin y col. [2] y el HMF sólo ha sido estudiado mediante catálisis homogénea. Todos estos antecedentes han motivado trabajar la aminación directa de dodecanol y HMF mediante el uso de catalizadores tradicionales de 2%Rh/SiO₂.

EXPERIMENTAL: Los catalizadores se sintetizaron desde el precursor Rh(acac)₃ en 70 mL de THF, por el método de evaporación-impregnación. Previo a las reacciones, los catalizadores fueron activados a 300 °C, temperatura seleccionada mediante análisis TPO/TPR-MS (Fig. 1c), por 3 h de reducción a 5 °C/min y 50 mL min⁻¹ de H₂. Los sólidos fueron caracterizados además por ICP, Fisisorción de N₂, Quimisorción de CO y TEM. Las reacciones de aminación de dodecanol fueron llevadas a cabo en un reactor Parr a 150 °C, 1650 rpm, 1 bar de H₂, 4 bar de NH₃ y dodecanol (5.4 mmol L⁻¹) en 100 mL de decano adicionado al reactor desde una precámara. Los productos fueron analizados mediante un GC HP6890 Series. En el caso de HMF, la reacción se llevó a cabo en 50 mL de THF, a 70 °C, 800 rpm, 1 bar de H₂, 4 bar de NH₃, y HMF/Rh en relación molar de 100. Los productos fueron analizados mediante un GCMS-680 clarus SQ8T-headspace.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN: De acuerdo a una optimización previa de parámetros de síntesis de catalizadores, se pudo obtener sólidos de propiedades adecuadas para la reacción de aminación, ver Fig 1. Microscopía electrónica y Quimisorción de CO permitieron obtener diámetros de partícula para 2%Rh/SiO₂ de 5.6 nm y 6.8 nm, respectivamente. Un ensayo adicional a diferentes temperaturas de reducción permitió además variar el diámetro de Rh. La superficie específica, diámetro de poro y volumen de poro, determinada desde la Fisisorción de N₂, fue de 337 m² g⁻¹, 29.1 nm y 0.62 cm³ g⁻¹, respectivamente. Por último, se comprobó mediante ICP un contenido metálico de 1.93% de Rh en los catalizadores y reproducibilidad de este porcentaje en diferentes síntesis.

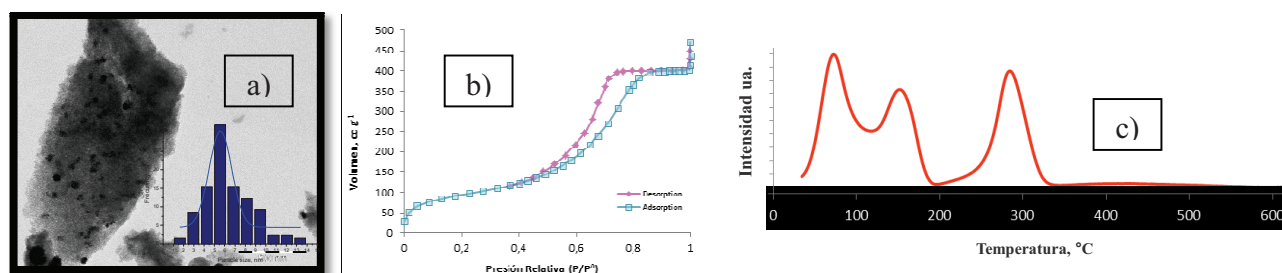


Figura 1. Resultados de caracterización de 2%Rh/SiO₂. a) TEM, b) Isoterma N₂, c) TPR.

A pesar que las reacciones de aminación de dodecanol y HMF no son comparables por ser realizadas en diferentes condiciones, algunos ensayos previos en dodecanol permitieron relacionar condiciones de reacción con parámetros catalíticos. De esta manera se comprobó la aparición de subproductos no deseados, como decano, undecano y aminas secundaria y terciaria. Esto permitió optimizar las condiciones de reacción hasta obtener selectividad de 95% hacia la amina primaria (dodecilamina) con 45% de conversión de dodecanol a las 24 h, ver Fig. 2a. Teniendo en cuenta los resultados de dodecanol con 2%Rh/SiO₂, se realizaron los primeros ensayos de aminación de HMF (Fig. 2b) mediante catálisis heterogénea. La actividad catalítica llegó a un 80 % de conversión a las 3 h de reacción, sin embargo, se optimizó la masa de catalizador respecto al sustrato, encontrando un óptimo. En ambas reacciones, se pudo comprobar que la síntesis de aminas primarias se realiza a través del intermediario imina, que desaparece para formar el compuesto hidrogenado amina primaria, ver figura 2.

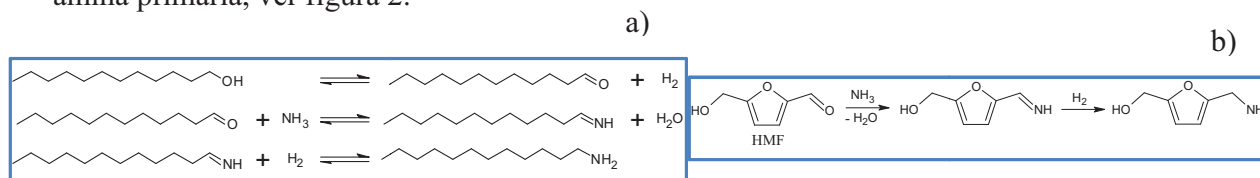


Figura 2. Esquema de aminación de a) dodecanol y b) HMF

Un ensayo adicional en dodecanol fue realizado utilizando el catalizador sin previa activación (reducción), mostrando que la actividad y selectividad aumentaron considerablemente a medida que avanza la reacción, esto debido a que el H₂ (del medio reductor de la reacción) permitió la activación insitu del catalizador 2%Rh/SiO₂ verificando que la fase activa es la fase reducida del metal.

CONCLUSIONES: La aminación reductiva de dodecanol y HMF sobre 2%Rh/SiO₂ genera principalmente aminas primarias a través de la condensación de intermediarios insaturados. La actividad depende principalmente de las condiciones de reacción y del estado de reducción del metal activo.

AGRADECIMIENTOS: Proyecto FONDECYT 1161660 y Universidad de Concepción.

REFERENCIAS: [1] K.S. Hayes, Applied Catalysis A, 221(2001) 187-195.

[2] D. Ruiz, A. Aho, T. Saloranta, K. Eränen, J. Wärnå, R. Leino, D. Yu. Murzin, Chemical Engineering Journal, <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2016.08.083> (2016).

Fuente de desactivacion en la conversion del glicerol sobre Ni/ γ -Al₂O₃

R. J. Chimentão^{1,2*}, B. C. Miranda^{1,3}, C. Sepúlveda², J. Szanyi⁴, J. B. O. Santos⁵, J. Llorca⁶,
F. Medina¹

¹ *Universitat Rovira i Virgili, Tarragona, 43007, España*

²Facultad de Ciencias Químicas, Universidad de Concepción, Casilla 160-C, Concepción, Chile.

³ Universidad de Costa Rica. San José. 2060. Costa Rica

⁴*Institute for Integrated Catalysis, Pacific Northwest National Laboratory, MS K8-86, Richland, WA 99352, USA*

⁵Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, Brazil

⁶Institut de Tècniques Energètiques, Universitat Politècnica de Catalunya, Espanya

Palabras clave: glicerol, desactivación, hidrogenólisis

INTRODUCCIÓN: La transformación del glicerol hacia productos de mayor valor se ha vuelto altamente deseable [1], debido a la sobreacumulación de este compuesto en la industria del biodiesel. Catalizadores de Ni-Cu/ γ -Al₂O₃ pueden ser empleados en este tipo de reacciones [2], sin embargo, estos catalizadores se desactivan por: acumulación de especies de carbono [3], oxidación de las especies metálicas y carburación [2]. Además se ha reportado que las especies metálicas pueden ser encapsuladas por el carbón disminuyendo la superficie metálica [4]. Por otro lado, el carbono disuelto puede difundir a través de las especies metálicas para nuclear y precipitar, formando filamentos de carbono; carburación y eventualmente fragmentación del catalizador [4]. Por lo tanto, la comprensión de la desactivación y regeneración es un paso esencial para el diseño de catalizadores estables. En el presente trabajo se describe las fuentes de desactivación y efectos en el comportamiento del catalizador de Ni/ γ -Al₂O₃.

EXPERIMENTAL: El catalizador de 10%Ni/ γ -Al₂O₃ fue preparado vía impregnación incipiente con una solución acuosa de 4.8 (mol L⁻¹) de Ni (NO₃)₂·6H₂O. La conversión catalítica del glicerol fue realizada en fase gaseosa en un reactor de flujo continuo a 573 K de acuerdo con un trabajo publicado previamente [2]. El proceso de regeneración ha sido conducido vía oxidación-reducción [2]. Los materiales frescos o usados se caracterizaron vía microscopia electrónica de alta resolución (HRTEM), absorción de rayos-X (XANES) y espectroscopia infrarroja de CO absorbido.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN: La conversión del glicerol se estudió en fase gaseosa sobre el catalizador de Ni/ γ -Al₂O₃ en atmosfera de H₂. Los principales productos fueron derivados de deshidratación, deshidrogenación, hidrogenólisis y condensación (Fig. 1). CH₄ es el principal producto en las primeras horas de reacción. Con el avance de la reacción productos de deshidratación y deshidrogenación son formados. La desactivación por deposición de especies de carbono fue demostrada por HRTEM (Fig. 2).

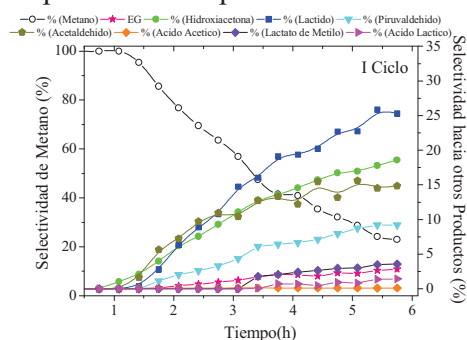


Fig. 1 Selectividad versus tiempo.

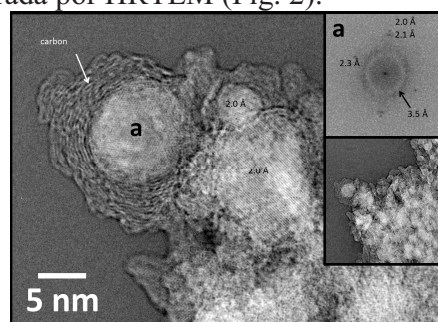


Fig. 2 HRTEM del catalizador usado.

Fig. 2 ilustra partículas "a" las cuales contienen un anillo a 3.5 Å en la imagen de la transformada de Fourier, correspondiente al espaciamento de carbono cuyas especies recubren claramente las partículas de Ni. El FTIR de CO adsorbido presenta las bandas asignadas a las especies de carbonilos en la presión de equilibrio de CO (10^{-6} hasta 0.35 Torr). El espectro de la curva negra (Fig.3a) indica los carbonilos que interaccionan fuertemente con la superficie del catalizador fresco. Las bandas de carbonilos son asignadas a 2184 cm^{-1} , 2130 cm^{-1} , 2072 cm^{-1} , 2049 cm^{-1} , 1955 cm^{-1} , 1910 cm^{-1} y 1791 cm^{-1} . Las bandas a 2184 y 2130 cm^{-1} están atribuidas a la interacción del CO con especies Ni^{2+} . Las bandas 2072 y 1791 cm^{-1} están asignadas a las especies Ni_3CO y Ni_4CO . La banda 2049 cm^{-1} está asignada a las especies lineales $\text{Ni}^0\text{-CO}$. Las bandas a 2072 y 2049 cm^{-1} son asignadas a la interacción del carbonilo con diferentes planos cristalinos del níquel. Las bandas a 1955 y 1910 cm^{-1} pueden ser asignadas a carbonilos bi-dentados [5]. FTIR de la muestra usada (Fig. 3b) presenta carbonilos asignados a especies lineales, bi-dentadas y poli carbonilos. La deposición de especies de carbono durante la reacción produce una disminución en la población de especies bi-dentados relativo a las especies lineales disminuyendo la ruta de hidrogenólisis. Además la banda de CO adsorbido entre 2220-2110 cm^{-1} (Fig.3b) indica oxidación de las especies de níquel durante la reacción.

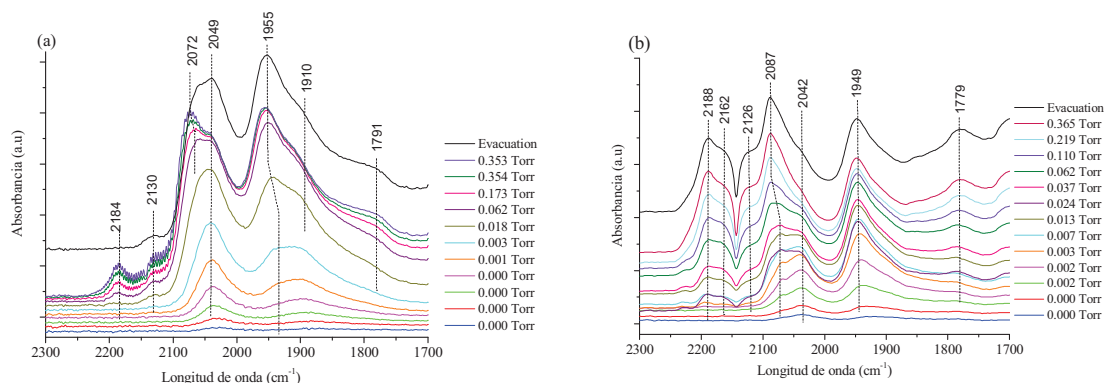


Fig. 3 FTIR de CO adsorbido catalizador: fresco (a) y usado (b). Análisis a 25⁰C.

CONCLUSIONES: Conversion del glicerol sobre 10%Ni/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ fue investigada en fase gaseosa y presión atmosférica. Los principales productos derivan de rutas de hidrogenólisis (CH_4) y deshidratación (hidroxiacetona). Especies de Ni^0 participan de la hidrogenólisis y NiO de la deshidratación. Una combinación entre deposición de especies de carbono, oxidación y carburación de las especies de níquel es la fuente de desactivación.

AGRADECIMIENTOS: Universitat Rovira i Virgili (URV, España). ESRF (Grenoble, France, experimento 25-01-916). Programa Juan de la Cierva (JCI-2010-07328). EMSL por las medidas de FTIR de CO (Proposal 48209). EMSL es financiado por el DOE ubicado en el Pacific Northwest National Laboratory (PNNL). PNNL é operado por el US DOE con contrato número DE-AC05-76RL01830. Facultad de Ciencias Químicas de la UdeC.

REFERENCIAS: [1] L. Bournay, D. Casanave, B. Delfort, G. Hillion, J.A. Chodorge, *Cat. Today* 106 (2005) 190. [2] B.C. Miranda, R.J. Chimentao, J. Szanyi, A.H. Braga, J.B.O. Santos, F. Gispert-Guirado, J. Llorca, F. Medina, *Applied Catalysis B-Environmental* 166 (2015) 166. [3] C.H. Bartholomew, *Appl. Catal. A-General* 212 (2001) 17. [4] A.M. Amin, E. Croiset, W. Epling, *Int. J. Hydrogen Energy* 36 (2011) 2904. [5] K. Hadjiivanov, G.N. Vayssilov, *Adv. Catal.* 47 (2002) 307.

Catalizadores Cu-Ce Soportados para la Reacción de Oxidación Preferencial de CO

Gonzalo Aguila^a, Sichem Guerrero^b y Paulo Araya^c

^a Departamento de Ciencias de la Ingeniería, Facultad de Ingeniería, Universidad Andrés Bello, Antonio Varas 880, Santiago, Chile

^b Facultad de Ingeniería y Ciencias Aplicadas, Universidad de los Andes, Monseñor Álvaro del Portillo 12455, Las Condes, Santiago, Chile

^c Departamento de Ingeniería Química y Biotecnología, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, Universidad de Chile, Casilla 2777, Santiago, Chile

Palabras claves: Cobre, Ceria, Reacción PROX

INTRODUCCIÓN

En los últimos años, se ha observado un renovado interés reflejado en los numerosos trabajos que han abordado la reacción de oxidación selectiva o preferencial de CO con O₂ en una corriente con alto contenido de H₂ (*CO Preferential Oxidation*, PROX), debido a la necesidad de remover CO presente en la corriente de alimentación de las celdas de combustible. Muchos sistemas catalíticos han sido estudiados, entre ellos los basados en metales nobles [1,2], Au [3,4] y metales de transición, especialmente Cu [5,6]. Los catalizadores más estudiados basados en Cu para la reacción PROX incorporan a CeO₂ como componente, pudiendo clasificarse en tres tipos: i) CuO-CeO₂, ii) CuO dopado con CeO₂ y soportado en Al₂O₃, y iii) CuO soportado en óxidos mixtos Ce_xZr_(1-x)O₂. En trabajos previos de nuestro grupo de investigación [7,8], se encontró la relación óptima Cu/Ce en catalizadores basados en estos metales soportados en SiO₂ y ZrO₂, utilizados inicialmente en la reacción de oxidación de CO. Para el soporte SiO₂ se encontró una razón óptima Cu/Ce $\approx$ 0,4, mientras que para el soporte ZrO₂ se encontró una razón óptima Cu/Ce $\approx$ 0,5. Por lo tanto, en este trabajo se estudia la actividad de los mejores catalizadores en ambos soportes en la reacción PROX.

EXPERIMENTAL

Los catalizadores se prepararon por el método de coimpregnación. Para lo anterior, se usó una solución acuosa de nitratos de Cu y Ce, para dar el contenido deseado de estos metales, según la razón óptima Cu/Ce conocida, sobre los dos soportes comerciales estudiados: SiO₂ (Aerosil 200 Degussa) y ZrO₂ (MEL Chemicals). Posteriormente, fueron secados por 12 horas a 110 °C en un horno, y luego calcinados a 500 °C por 3 horas en una mufla.

Las caracterizaciones realizadas a los catalizadores consistieron en la determinación de área específica BET (BET Área), difracción de rayos X (XRD), y reducciones por temperatura programada utilizando como gases reductores H₂ y CO (H₂-TPR y CO-TPR).

Las actividades catalíticas en la reacción PROX se llevaron a cabo en un reactor tubular de cuarzo (1 cm de diámetro), utilizando una corriente de 70% de H₂, 2% de CO y 1% de O₂, balanceado en He, con flujo total de 100 mL/min. Después de cargar en el reactor 0,2 g de catalizador, la muestra fue tratada a 300 °C por 1 hora en O₂, y luego el reactor es enfriado a temperatura ambiente. A continuación, los reactantes fueron alimentados y la temperatura del reactor fue incrementada en rampa de 1 °C/min, tomando muestras a la salida del reactor cada 20 °C para determinar la concentración de CO, O₂ y CO₂ en un cromatógrafo Perkin Elmer Autosystem equipado con una columna CTR-1 (Alltech) y un detector TCD.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La carga total de metales (Cu+Ce) que permitió obtener la mayor actividad correspondió a 12% p/p, es decir, el catalizador con mejor actividad en el estudio previo de oxidación de CO fue 4%Cu+8%Ce/ZrO₂, convirtiéndose en el candidato a estudiar en la reacción PROX. Aunque para el sistema Cu-Ce/SiO₂ el máximo de actividad con respecto a la variable de carga total (Cu+Ce) no coincide con el de 12% p/p encontrado para ZrO₂, para efectos de comparación se seleccionó la misma carga total, es decir, para el estudio en la reacción PROX se seleccionó el catalizador de 3,6%Cu+8,4%Ce/SiO₂.

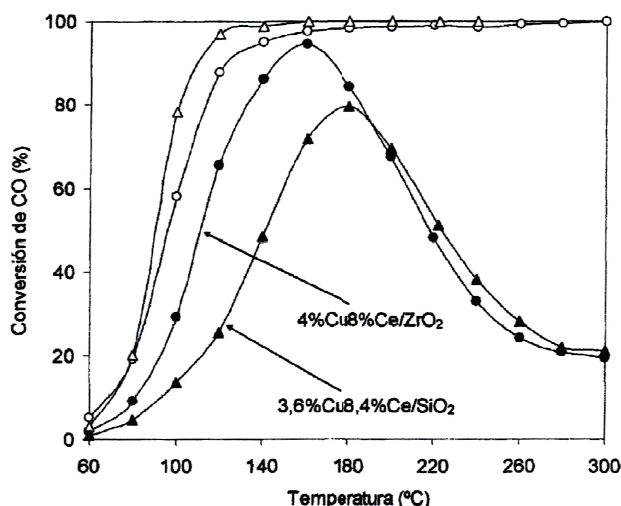


Figura 1. Actividades en reacción PROX de los catalizadores Cu-Ce soportados en ZrO₂ (●) y SiO₂ (▲). Se incluyen las actividades en reacción oxidación de CO de los mismos catalizadores: ZrO₂ (○) y SiO₂ (△).

En la Figura 1 se muestran las actividades en la reacción PROX de los catalizadores 4%Cu+8%Ce/ZrO₂ y 3,6%Cu+8,4%Ce/SiO₂. Además, se muestra las actividades en la oxidación de CO sin agregar H₂ en la corriente de alimentación.

Se puede observar que en el caso de convertir CO en condiciones sin H₂, el catalizador Cu-Ce soportado en SiO₂ es levemente superior al catalizador de Cu-Ce soportado en ZrO₂. Sin embargo, en condiciones de reacción PROX la situación se invierte, y catalizador Cu-Ce/ZrO₂ presenta una mayor actividad en la conversión preferencial de CO.

CONCLUSIONES

Los resultados demuestran una mayor selectividad hacia la conversión de CO a menores temperaturas en el catalizador de Cu-Ce soportado en ZrO₂, comparado con el sistema Cu-Ce soportado en SiO₂. Los resultados de actividad del sistema Cu-Ce/ZrO₂ son promisorios en la búsqueda de catalizadores activos y selectivos en la reacción PROX.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo fue realizado con fondos del Proyecto Fondecyt Regular N° 1120729. Se agradece el aporte de fondos de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Andrés Bello para la asistencia a este evento.

REFERENCIAS

- [1] D. Suh, C. Kwak, J. Kim, S. Kwon, T. Park, J. Power Sources 142 (2005) 70-74.
- [2] S. Ito, H. Tanaka, Y. Minemura, S. Kameoka, K. Tomoshige; Appl. Catal. A 273 (2004) 295-302.
- [3] G. Avgoropoulos, T. Ioannides, C. Papadopolou, J. Batista, S. Hocevar, H. Matralis, Catal. Today 75 (2002) 157-167.
- [4] R. Grisel, B. Nieuwenhuys, J. Catal. 199 (2001) 48-59.
- [5] P. Cheektamarla, W. Epling, A. Lane, J. Power Sources 147 (2005) 178-183.
- [6] M. Manzoli, R. Di Monte, F. Boccuzzi, S. Coluccia, J. Kaspar, Appl. Catal. B 61 (2005) 192-205.
- [7] G. Aguila, F. Gracia, P. Araya, Appl. Catal. A 343 (2008) 16-24.
- [8] J. Astudillo, G. Aguila, F. Diaz, S. Guerrero, P. Araya, Appl. Catal. A 381 (2010) 169-176.

HIDROGENACIÓN SELECTIVA DE NITROCOMPUESTOS p-SUSTITUÍDOS SOBRE CATALIZADORES DE Au/CeO₂-SiO₂.

Fernando Fritz, Patricio Reyes, Doris Ruiz*.

Departamento de Fisicoquímica, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad de Concepción, Concepción, Chile.

Palabras clave: *p*-nitrocompuestos, Hidrogenación Selectiva, Catalizador Au

INTRODUCCIÓN: La reducción de nitrocompuestos aromáticos y alifáticos es una de las metodologías más utilizadas para sintetizar aminas. Esta reacción representa una amplia área de investigación debido a que las aminas son utilizadas como intermediarios en la síntesis de tintes, antioxidantes, fármacos y agroquímicos [1]. En este sentido, la reducción de nitrocompuestos mediante catálisis heterogénea ha sido fundamental para obtener elevada conversión y selectividad hacia los productos de interés. Específicamente la utilización de catalizadores de Au como fase activa resulta interesante si se desea controlar la actividad, además la adición de óxidos como CeO₂ permite modificar aún más los resultados catalíticos [2].

Con el objetivo de estudiar el efecto de CeO₂ sobre la fase activa de Au, a continuación se presentan los resultados catalíticos de los sistemas 1% de Au en SiO₂ y en CeO₂-SiO₂ en la hidrogenación de nitrobenzeno y sus derivados para-sustituídos: p-dinitrobenzeno, p-nitrobenzaldehído, p-nitroanisol y p-nitrotolueno (Figura 1).

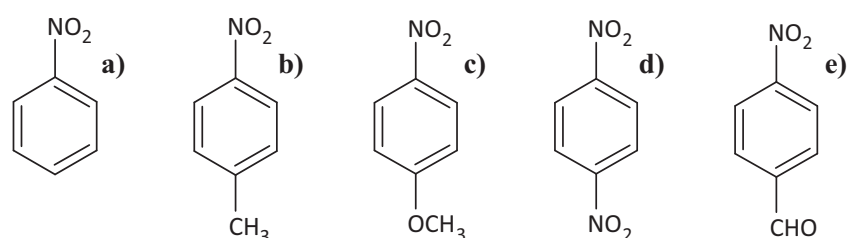


Figura 1. Compuestos nitrogenados p-sustituídos: a) nitrobenzeno, b) p-nitrotolueno, c) p-nitroanisol, d) p-dinitrobenzeno y e) p-nitrobenzaldehído

EXPERIMENTAL: Los catalizadores fueron sintetizados por impregnación húmeda por adición de HAuCl₄ sobre SiO₂ y CeO₂-SiO₂, este último, previamente obtenido por impregnación y posterior deposición-precipitación por urea. Los catalizadores estudiados corresponden a 1% de Au en SiO₂ (blanco) y 1% de Au en los soportes 3%, 5%, 7% y 10% de CeO₂ en SiO₂ y todos fueron reducidos a 400 °C. Los catalizadores fueron caracterizados por FT-IR, XRD, TEM, adsorción-desorción en N₂ a 77 K y XPS. La actividad catalítica fue evaluada en un reactor batch a 25 °C, 40 bar de H₂ y 0,02 mol L⁻¹ de sustrato en 25 mL de etanol. La reacción fue analizada en un GCMS Shimadzu QP 5050.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN: La caracterización de los catalizadores por Isotermas de adsorción-desorción de N_{2(g)} a 77 K permitió obtener superficies específicas de 200 [m²/g] Para los catalizadores con bajos contenidos de CeO₂ y del orden de 100 [m² g⁻¹] para los catalizadores con CeO₂ de mayor contenido. Los difractogramas de XRD demostraron que al aumentar la concentración de CeO₂ disminuyó la dispersión metálica que explicaría de cierta forma una disminución de actividad catalítica.

En Figura 2a, microscopía electrónica permitió comprobar diámetros metálicos entre 10-12 [nm] y el análisis XPS (Fig. 2b) mostró presencia de $\text{Au}^{\delta+}$ hasta 37% respecto a la fase reducida Au^0 .

La tendencia general de los resultados catalíticos en los sustratos estudiados muestra que la presencia de CeO_2 disminuye la actividad catalítica del Au. En la Figura 2c se puede apreciar este comportamiento en la hidrogenación de nitrobenceno, sin embargo, además del efecto del CeO_2 en la actividad, la sustitución del nitrocompuesto, o su naturaleza, también afecta considerablemente los resultados catalíticos. Los sustratos cuyos sustituyentes son dadores de densidad electrónica presentaron mayor actividad en catalizadores con elevado contenido de CeO_2 , al contrario de los nitroarenos con sustituyentes sustractores de densidad electrónica, en que se obtuvo mayor conversión a bajo contenido de CeO_2 .

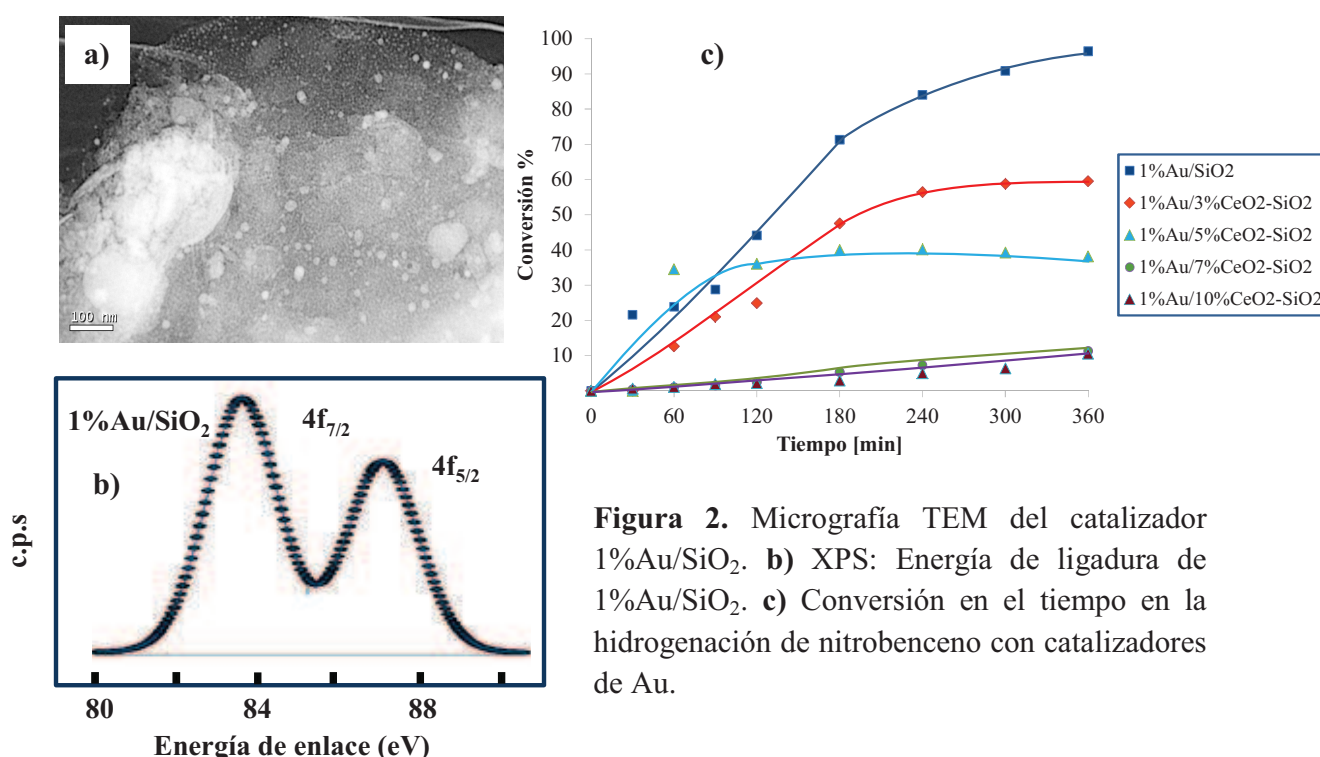


Figura 2. Micrografía TEM del catalizador 1%Au/SiO₂. **b)** XPS: Energía de ligadura de 1%Au/SiO₂. **c)** Conversión en el tiempo en la hidrogenación de nitrobenceno con catalizadores de Au.

CONCLUSIONES: Se logró sintetizar una serie de catalizadores de Au activos en la hidrogenación de nitrocompuestos. Las técnicas de caracterización permitieron verificar diámetros de partículas, superficie específica, composición y estado superficial de especies adecuados para la reacción. La adición de CeO_2 disminuye la conversión debido al aumento de Au oxidado en superficie y a la disminución de la dispersión metálica.

AGRADECIMIENTOS: Proyecto FONDECYT 1161660 y Facultad de Ciencias Químicas, Universidad de Concepción.

REFERENCIAS: [1] M. Hoogenraad, J. van der Linden, A. Smith, B. Hughes, A. Derrick, L. Harris, P. Higginson, A. Pettman, Organic Process Research & Development, 8 (2004) 469-476.
[2] S. Carabineiro, S. Bastos, J. Órfão, M. Pereira, J. Delgado, J. Figueiredo, Applied Catalysis A: General, 381 (2010) 150-160.

EFFECTO CINÉTICO DEL TAMAÑO DE PARTÍCULA DE Rh Y LA CONCENTRACIÓN DE AGUA EN LA METANACIÓN DE CO SOBRE Rh/Al₂O₃

Romel Jiménez, Maria Paz Medina, Karla Fuentes, Alejandro Karelavic

Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Concepción, Chile

Palabras clave: *Metanación, FTIR in-situ, Rodio*

INTRODUCCIÓN: La sensibilidad estructural de la reacción de metanación de CO sobre Rh soportado ha sido confirmada, pero con tendencias contradictorias: i) se ha observado un aumento de la velocidad de formación de CH₄ (TOF_{CH4}) con el incremento del tamaño de partícula de Rh (d_{Rh}) hasta un diámetro $d_{Rh} \sim 10$ nm, a partir del cual la TOF se hace prácticamente insensible a d_{Rh} [1]; ii) se ha reportado una curva tipo-volcán de la TOF_{CH4} en función de d_{Rh} , con un máximo cerca de los 4 nm, lo que se atribuye a la mayor actividad para la disociación de CO de los sitios ubicados en los bordes de los escalones de las partículas de Rh [2]. También el efecto del agua sobre la actividad y selectividad a metano permanece bajo discusión; Se observó insensibilidad de la cobertura de CO a la presencia de H₂O en condiciones de reacción, sobre Rh con $d_{Rh} \sim 3$ nm [3], lo que descarta al agua como intermediario abundante en superficie y es contradictorio con la disminución de la velocidad de formación de metano observada cuando se alimenta 30% de agua en los reactantes [4]. Este trabajo estudia la cinética de la metanación de CO sobre catalizadores de Rh soportado en alúmina y evalúa la superficie catalítica en condiciones de reacción a través de ensayos FTIR *in-situ*. Se evalúa y discute el efecto del d_{Rh} (efecto del grado de coordinación del Rh expuesto), y de la presencia y concentración de H₂O sobre la TOF de formación de CH₄.

EXPERIMENTAL: Se prepararon catalizadores con 1%Rh soportado en Al₂O₃ ó ZrO₂ por humedad incipiente. La variación en las condiciones de activación (calentamiento en aire vs H₂ extrapuro, a 10 vs 1°C/min, hasta 700 vs 350°C) permitió obtener Rh/Al₂O₃ ($d_{Rh} \sim 3$ nm y 1 nm) y Rh/ZrO₂ ($d_{Rh} \sim 20$ nm y 5 nm), lo que fue medido por quimisorción de CO e H₂ y confirmado por TEM. Ensayos FTIR *in-situ* permitieron identificar los intermediarios más abundantes en superficie (MASI), cuantificar su cobertura para diferentes condiciones de reacción y estimar entalpías de adsorción de CO sobre los catalizadores preparados. La reacción se lleva a cabo en un reactor de lecho fijo (I.D. 4 mm) colocado dentro de un horno con control térmico (Omega CN7200). El catalizador está sobre una frita de cuarzo y el reactor está acoplado a un GC (Perkin-Elmer 8700) equipado con una columna Carboxen 100, TCD y FID. Calibraciones previas permiten cuantificar las concentraciones de CO, CO₂ y CH₄ en las corrientes que entran y salen del reactor. Velocidades controladas de H₂O son alimentadas al reactor con una bomba de jeringa (Cole Palmer), evitando la condensación en las líneas mediante una cinta calefactora a 130 °C.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN: La actividad catalítica de las nanopartículas de Rh se favorece con el aumento del d_{Rh} , para los dos tipos de soporte evaluados, observándose un efecto más pronunciado sobre el Rh soportado en alúmina (Fig.1-a). Esto sugiere que los átomos de Rh más coordinados, ubicados preferentemente en las terrazas de los clústeres, son más activos para la metanación de CO que aquello de baja coordinación, localizados en

los bordes y esquinas de las partículas metálicas. El análisis de las bandas IR de adsorción de CO sobre Rh en condiciones de reacción (FTIR *in-situ*) a distintas temperaturas, entregó valores similares para la constante de adsorción de CO (K_{CO}) sobre los catalizadores Rh/Al₂O₃ de 1nm y 3nm, con diferencias poco significativas entre los respectivos ΔH_{CO} ($\sim 80 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) y ΔS_{CO} ($\sim 50 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$). La evolución isotérmica de la banda de adsorción lineal de CO con la P_{CO} a 10kPa de H₂ confirmó el comportamiento langmuiriano de la superficie catalítica en las condiciones evaluadas.

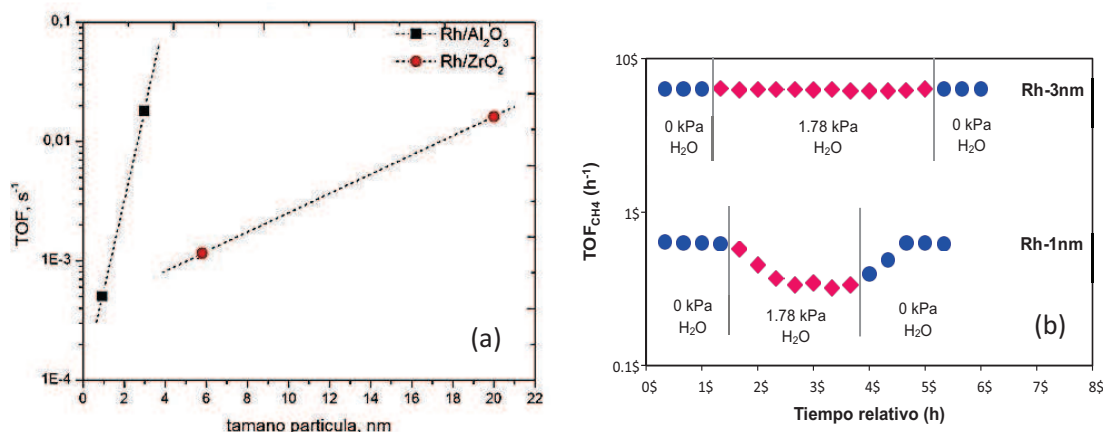


Figura 1. Efecto del tamaño medio de partícula de Rh (a) y de la presencia de H₂O en la alimentación (b), sobre la TOF_{CH₄}. (1 kPa CO, 10 kPa H₂, 280°C).

La velocidad de formación de metano disminuyó con el aumento de la presión parcial de agua (P_{H_2O}) para el catalizador Rh-1nm, pero resultó insensible a la P_{H_2O} sobre Rh-3nm (Fig.1-b). Esto condiciona la inclusión de la concentración de agua en la expresión cinética que modele la metanación de CO sobre Rh con diámetros de clúster más pequeños.

En ausencia de agua, se observó un aumento de la energía de activación aparente global (Ej. de 67.0 kJ/mol a 82.9 kJ/mol para Rh-3nm) al aumentar la P_{CO} de 1 kPa a 3 kPa (aumento de la cobertura de CO*), lo que confirma que el CO* es un intermediario abundante en superficie y cinéticamente relevante (MASI), por lo que debe formar parte del balance de sitios de la expresión cinética. En presencia de agua sobre Rh-1nm, este efecto de la P_{CO} sobre la E_{ap} se vió disminuido.

CONCLUSIONES:

La TOF de formación de CH₄ aumenta con el tamaño de partícula de Rh. No se observó una diferencia significativa entre los ΔH_{CO} medidos por FTIR *in-situ*, sobre Rh-1nm y Rh-3nm. La velocidad de formación de CH₄ se hace sensible a la P_{H_2O} cuando el tamaño de partícula de Rh disminuye. El CO* es un MASI en una superficie de Rh langmuiriana.

AGRADECIMIENTOS: FONDECYT-Chile, (proyectos 1140410 y 11140635) y al programa PAI-CONICYT-Chile (proyecto 79130023).

REFERENCIAS: [1] A. Karelovic, P. Ruiz. J. Catal. 301 (2013) 141-153. [2] D.A.J. Michel Ligthart, Ivo A.W. Filot, Abdulkarim A.H. Almutairi, Emiel J.M. Hensen. Catal. Com. 77 (2016) 5-8. [3] P. Panagiotopoulou, D.I. Kondarides, Xenophon E. Verykios. Applied Catalysis A: General 344 (2008) 45-54. [4] M. Escobar, F. Gracia, A. Karelovic, R. Jiménez. Catalysis Science & Technology 5 (2015) 4532- 4541.

HIDROGENÓLISIS DE GLICEROL SOBRE CATALIZADORES DE $\text{Cu}/\text{WO}_3(\text{x})\text{-Al}_2\text{O}_3$

Jorge Gajardo^a, Karen Cruces^a, Catherine Sepúlveda^a, Rafael García^a

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

Palabras clave: *Glicerol, hidrogenólisis, tungsteno*

INTRODUCCIÓN

El glicerol es utilizado como material de partida para generar una variedad de productos. La hidrogenólisis de glicerol permite obtener compuestos de alto valor comercial^[1]. Los catalizadores a base de Cu presentan una mayor selectividad hacia la ruptura de enlaces C-O sobre la escisión C-C a diferencia de otros metales^[1], permitiendo obtener 1,2-propanodiol y 1,3-propanodiol (1,2-PDO y 1,3-PDO), ambos muy importantes económicamente. Por otra parte estudios muestran que especies de tungsteno promueven la formación de 1,3-PDO^[2]. El objetivo de este trabajo es el estudio de la adición de óxido de tungsteno en la hidrogenólisis de glicerol.

EXPERIMENTAL

Los catalizadores de $\text{Cu}/\text{WO}_3(\text{x})\text{-Al}_2\text{O}_3$ fueron preparados por impregnación sucesiva ocupando $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}$ y $\text{CuN}_2\text{O}_6\text{x}3\text{H}_2\text{O}$ como precursores. En primer lugar la alúmina fue modificada con WO_3 (5, 8 10, 12 y 14% m/m) en exceso de disolvente por adición de metatungstato de amonio a pH 1 ajustados con HNO_3 en rotavapor. Las muestras se secaron a 120 °C por 8 horas y calcinadas por 2 horas a 380 °C. El Cu fue impregnado sobre cada soporte modificado por impregnación húmeda. Los catalizadores fueron calcinados a 500 °C por 3 horas y fueron activados por reducción *ex-situ*, bajo un flujo de H_2 a 350 °C durante 4 horas. La reacción se realizó en un reactor Batch de 300 mL adicionando 0.5000 g de catalizador previamente activado en disolución acuosa de glicerol 10 mol L^{-1} . La reacción se desarrolló durante 8 h a 220 °C y a 50 bar de H_2 , obteniendo muestras en función del tiempo, las que fueron analizadas en un cromatógrafo de gases. Los catalizadores fueron caracterizados por análisis de RTP- H_2 , DTP- NH_3 , fisisorción de N_2 y posteriormente serán caracterizados por análisis de DRX y acidez potenciométrica.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Tabla N°1 se muestran los resultados de absorción atómica, las propiedades texturales y acidez. Se observa que todos los catalizadores presentan un contenido cercano al teórico (7% m/m). Por otro lado no se observan cambios significativos en la superficie sugiriendo que no hubo bloqueo de poros durante la impregnación. En la Figura N°1 se muestran los perfiles de reducción de los catalizadores $\text{Cu}/\text{WO}_3(\text{x})/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$. El ligero cambio en la temperatura de reducción con el aumento del contenido de tungsteno sugiere una disminución de la interacción metal-soporte y una distribución homogénea de las especies de Cu. A partir de los resultados de RTP se obtuvo un aumento en la reducibilidad del cobre con un 8 y 10% WO_3 , sugiriendo que existe una mayor disponibilidad de Cu presente en la superficie. Para todos los catalizadores se observa una sola señal de reducción atribuible a $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^0$ ^[3]. Se realizarán medidas de titulación por N_2O para complementar este resultado.

Tabla 1: Propiedades fisicoquímicas y actividad catalítica de los catalizadores.

Catalizador	Contenido real de Cu (%)	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	V _p (cm ³ g ⁻¹)	Razón 1.2/1.3	v ₀ (x10 ⁴ mol g ⁻¹ s ⁻¹)	NH ₃ desorbido (mmol NH ₃ g ⁻¹)
WO ₃ (10)/Al ₂ O ₃	-	-	-	-	-	0.90
Cu/Al ₂ O ₃	5.3	202	0.59	0.53	4.56	1.40
Cu/WO ₃ (5)-Al ₂ O ₃	5.7	201	0.56	0.60	4.92	1.33
Cu/WO ₃ (8)-Al ₂ O ₃	5.0	205	0.53	0.05	4.45	1.24
Cu/WO ₃ (10)-Al ₂ O ₃	5.3	202	0.56	0.03	4.40	1.25
Cu/WO ₃ (12)-Al ₂ O ₃	5.1	198	0.52	-	3.09	1.26
Cu/WO ₃ (14)-Al ₂ O ₃	5.0	189	0.52	-	0.41	1.39

Los resultados de DTP-NH₃ indicados en la Tabla 1 no revelan cambios notables en la cantidad de sitios ácidos (ni tampoco la fuerza de éstos) con la adición de WO₃, contrario a lo reportado^[4]. Estos resultados serán comparados con medidas de acidez total potenciométrica. La distribución de productos (Fig.2) varía drásticamente con un 8% y 10% de WO₃ (contenidos de 12% y 14% no fueron considerados por presentar muy bajas conversiones). En efecto, la Tabla 1 muestra que las razones de formación entre 1,2-PDO y 1,3-PDO (calculadas al 5% de conversión) cambian considerablemente por el aumento de formación de 1,3-PDO; además se observan otros productos de hidratación y condensación. La mayor formación de 1,3-PDO y 1-PO sobre los catalizadores con un 8% y 10% de WO₃, señala un cambio en la ruta de transformación del glicerol según el reporte de Gandarias^[5] vinculado a la mayor disponibilidad de especies de Cu (RTP) y al efecto promotor de las especies de WO₃ hacia la formación de 1,3-PDO^[2].

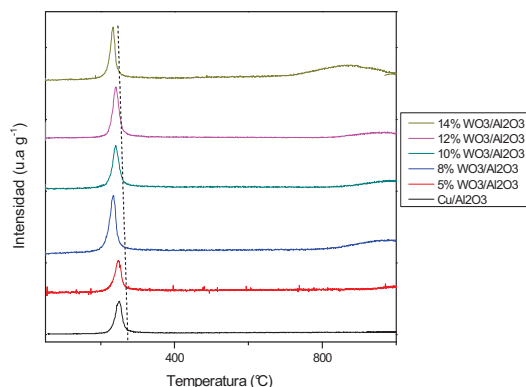
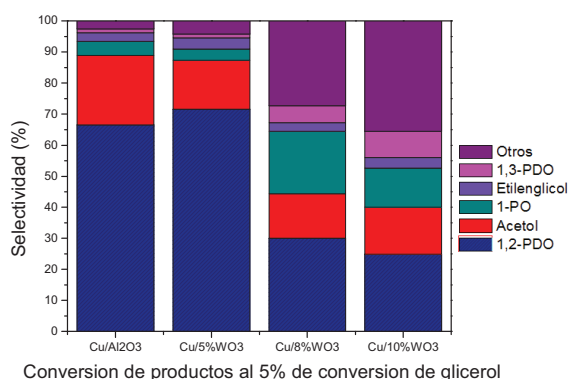

Figura 1: Perfiles de RTP de los catalizadores Cu/WO₃(x)/Al₂O₃.


Figura 2: Distribución de productos al 5% en la conversión de glicerol.

CONCLUSIONES: La modificación de los catalizadores Cu/Al₂O₃ por adición de WO₃ presentan un cambio en la ruta de transformación de glicerol hacia 1,3-PDO y 1-propanodiol atribuido posiblemente a la mayor disponibilidad de especies de Cu en la superficie y a un efecto electrónico de las especies de óxido de tungsteno.

AGRADECIMIENTOS: Fondecyt 11130376, Facultad de Ciencias Químicas UdeC.

REFERENCIAS:

- [1] Vasiliadou, E. S., & Lemonidou, A. A. (2015). *Wiley Interdisciplinary Reviews: Energy and Env.*, 4(6), 486-520.
- [2] Kurosaka, T., Maruyama, H., & Sasaki, Y. (2008). *Catalysis Com*, 9(6), 1360-1363.
- [3] X. Wang, X. Pan, R. Lin, S. Kou, W. Zou, *Int. J. Hydrog. Energ.* 35 (2010) 4060-4068.
- [4] Liu, C., Zhang, C., Hao, S., Sun, S. & Li, Y. (2016). *Catalysis Today*, 261, 116-127.
- [5] I. Gandarias, P.L. Arias, J. Requies, M.B. Guezem, J.L.G. Fierro, *Appl. Catal B: Environmental* 97, 248-256, (2010).

DESNITROGENACIÓN POR ADSORCIÓN DE QUINOLINA SOBRE γ -ALÚMINA MODIFICADA CON BORO

Fernanda Ramírez^a, Esteban Camú^a, Romina Bassi^a, Camila Matus^a, Juan Ojeda^c,
Mirza Villarroel^b, Patricio Baeza^a.

^aInstituto de Química, Pontificia Universidad Católica de Valparaíso, Casilla 4059, Valparaíso, Chile.

^bFacultad de Química y Biología, Universidad de Santiago, Casilla 40, Correo 33, Santiago.

^cUniversidad de Valparaíso, Casilla 92v, Valparaíso, Chile.

Palabras clave: Adsorción, Desnitrogenación, Alúmina

INTRODUCCIÓN: Cómo es sabido los compuestos nitrogenados inhiben los catalizadores utilizados en procesos tales como la hidrodesulfuración (HDS), por lo que si se busca disminuir el contenido de azufre presente en los derivados petrolíferos, es necesario remover, las moléculas nitrogenadas presentes en las distintas fracciones, sin perjudicar la calidad del producto final. En este sentido, la desnitrogenación por adsorción ha sido tema de estudio durante muchos años y es considerada prometedora ya que puede ser realizada a temperatura ambiente y en ausencia de hidrógeno [1]. La alúmina posee buenas propiedades de adsorción, y ha sido utilizada en la remoción de compuestos orgánicos a partir de soluciones acuosas, así como también en la remoción de fosfatos y metales pesados. Estas buenas propiedades de adsorción se deben principalmente, al área superficial de la alúmina y la cantidad de grupos hidroxilos presentes en su superficie. Por otra parte, en las reacciones de HDN se ha verificado que la incorporación de boro sobre la superficie de la alúmina mejora sus propiedades de tratamiento de las moléculas nitrogenadas presentes en el petróleo, debido principalmente a las modificaciones de las propiedades ácidas de la alúmina [2]. El objetivo de este trabajo es evaluar la incorporación de boro a la γ -alúmina (γ -Al₂O₃) en la remoción de quinolina (Qy) por adsorción, a modo de mejorar las propiedades de adsorción de este tipo de adsorbentes

EXPERIMENTAL: La incorporación de boro en γ -Al₂O₃ (BASF D10-10), se realizó mediante el método de impregnación en exceso de solvente, utilizando la cantidad necesaria de H₃BO₃ (Sigma-Aldrich $\geq 99,5\%$) a modo de obtener contenidos entre 0 - 1,0% de boro sobre la superficie de la alúmina. Posteriormente, los adsorbentes fueron secados a 100°C por 12 horas y calcinados a 700°C por 4 horas. Estos adsorbentes fueron caracterizados por adsorción-desorción de N₂ mediante el método BET, acidez superficial y difracción de rayos X (DRX). Los estudios de adsorción se realizaron utilizando un sistema continuo, compuesto por un reactor tubular de vidrio Pyrex provisto de un disco poroso en el centro, en donde se dispuso un lecho de 500 mg del adsorbente. Una alimentación sintética de 250 ppm de Qy (Sigma-Aldrich 98%) en isooctano (Merck Emsure), fue circulada en el reactor por medio de una bomba peristáltica. La recolección de las muestras tratadas se realizó a intervalos regulares de 5 minutos hasta la saturación del adsorbente, cada una de estas muestras fue analizada mediante GC-FID en un cromatógrafo de gases marca Shimadzu GC-2010. Los resultados de adsorción fueron obtenidos a partir de las curvas de adsorción (fracción adsorbida vs volumen eluído). La capacidad de adsorción (C.A.) de cada uno de los adsorbentes, corresponderá a la integración del área bajo la curva de adsorción.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN: En la tabla 1 se muestran los resultados de caracterización de los distintos adsorbentes, en ella se observa que al incorporar el boro existe una disminución en el área específica de la alúmina, debido a la deposición de este en la superficie del material, no obstante a medida que aumenta el contenido de boro, el área específica presenta un leve aumento, esto se debe principalmente al aumento en el

Tabla N°1: Resultados área BET (S_{BET}), diámetro de poro (D_p), fuerza ácida (FA), punto isoeléctrico (PIE) y DRX para los adsorbentes estudiados.

Adsorbente	S_{BET} ($m^2 g^{-1}$)	D_p (nm)	FA (mV)	PIE (pH)	Fase DRX
$\gamma-Al_2O_3$ 0,0%B	205	6,8	-61,7	8,02	Al_2O_3
$\gamma-Al_2O_3$ 0,2%B	164	8,2	-71,5	8,82	$Al_2O_3 - B_2O$
$\gamma-Al_2O_3$ 0,4%B	170	8,2	-33,1	7,93	$Al_2O_3 - B_2O$
$\gamma-Al_2O_3$ 0,6%B	173	8,4	-6,9	7,51	$Al_2O_3 - B_2O$
$\gamma-Al_2O_3$ 0,8%B	179	7,9	-12,2	7,36	$Al_2O_3 - AlB_2$
$\gamma-Al_2O_3$ 1,0%B	182	7,9	-36,8	7,85	$Al_2O_3 - AlB_2 - B$

diámetro de poro de los materiales modificados, este aumento está atribuido con la formación de nuevos poros tal como describieron Engels y col. [3] en un trabajo anterior.

La Figura N°1 muestra los resultados de capacidad de adsorción y fuerza ácida para todos los adsorbentes estudiados. En ella es posible observar que existe una dependencia de la capacidad de adsorción con la fuerza ácida del adsorbente. No obstante, para el contenido de 0,6% de boro se aprecia una disminución drástica de la capacidad de adsorción, esto puede deberse a que en este contenido el diámetro de poro es mayor, lo cual impediría la

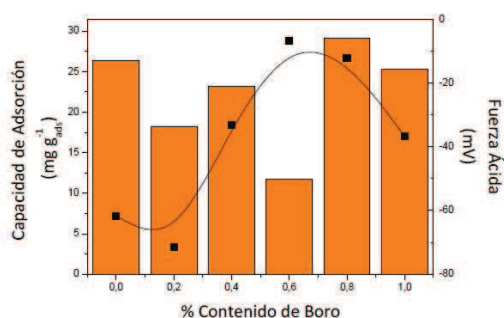


Figura N°1: Capacidad de adsorción (barras) y fuerza ácida (líneas) en función del contenido de boro presente en $\gamma-Al_2O_3$.

correcta interacción entre la quinolina y el adsorbente, desfavoreciendo la adsorción. Por otro lado, la mayor capacidad de adsorción se observa a un contenido de 0,8% de boro. Esto puede estar relacionado con la formación de diboruro de aluminio sobre la superficie, lo cual permitiría una mejor adsorción de la Qy, debido a la modificación en la acidez del adsorbente y el menor diámetro de poro. A un contenido de 1,0% de boro, la capacidad de adsorción disminuye, debido probablemente a la menor presencia de AlB_2 y la formación de boro aglomerado

CONCLUSIONES: Se logró la modificación de las propiedades ácidas de la alúmina, esta variación en acidez está en relación con la capacidad de adsorción de la quinolina. A un contenido de 0,8% de boro, se observa la mayor capacidad de adsorción, lo cual está en relación con la formación de diboruro de aluminio sobre la superficie del adsorbente y la disminución en el diámetro de poro.

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] T. Kubota, N. Rinaldi, K. Okumura, T. Honma, S. Hirayama, Y. Okamoto; Appl. Catal. A: Gen. 373 (2010) 214 -221. [3] S. Engels, E. Herold, H. Lausch, H. Mayr, H. Meiners; Stud. Surf. Sci. Catal. 75 (1993) 2581 - 2584

ELIMINACIÓN DE 4-NITROFENOL MEDIANTE ADSORCIÓN: “ESTUDIO DE LA MASA DE ADSORBENTE”.

Camila Matus^a, Esteban Camú^a, Fernanda Ramírez^a, Romina Bassi^a, César Vásquez^a, Juan Ojeda^c, Mirza Villarroel^b, Patricio Baeza^a.

^a Instituto de Química, Pontificia Universidad Católica de Valparaíso, Casilla 4059, Valparaíso, Chile.

^b Facultad de Química y Biología, Universidad de Santiago, Casilla 40, Correo 33, Santiago.

^c Universidad de Valparaíso, Casilla 92v, Valparaíso, Chile.

Palabras clave: 4-Nitrofenol, Adsorción, Materiales.

INTRODUCCIÓN: Los compuestos nitroaromáticos han sido detectados en diferentes efluentes líquidos¹, cercanos a suelos tratados con pesticidas. Estos compuestos son clasificados por la agencia de protección medioambiental (EPA)² como contaminantes prioritarios debido a su elevada toxicidad, acoplada a largos tiempos de vida y escasa biodegradabilidad. Ahora si consideramos que la variable más importante en la contaminación de las agua depende de las actividades antropogénicas, como la descarga de aguas servidas, residuos industriales y plaguicidas, dado que se utilizan 241 millones de toneladas de plaguicidas y productos químicos cada año a nivel mundial³ y que tanto la agricultura como la silvicultura son actividades económicas altamente productivas que constituyen factores antropogénicos que inciden en la calidad de los cursos y cuerpos de aguas superficiales, a través, del uso de fertilizantes y plaguicidas, sumado a que en Chile, aproximadamente al 90% de los campos agrícolas se les adicionan principalmente plaguicidas de origen organofosforados, que se caracterizan por tener menor persistencia que los organoclorados. Es por esto que se hace necesario contribuir a proteger el medio ambiente con tratamientos para la eliminación de estos contaminantes, que pese a que no son tan populares, ni tienen estudios tan al detalle como el fenol, merecen igual importancia en su control. Por esto la importancia de estudiar en este trabajo, la eliminación de 4-Nitrofenol (4-NF) en una matriz acuosa mediante el método de adsorción en condiciones ambientales, utilizando diferentes materiales.

EXPERIMENTAL: Como adsorbentes se utilizaron: Carbón Activado, Zeolita 13X, Sepiolita, γ -Al₂O₃, Zeolita Natural y Zirconia. Todos los materiales, se caracterizaron por adsorción – desorción de N₂ (método BET), acidez superficial (método potenciométrico de la n-butilamina) y migración electroforética (migración electroforética de sólidos). La adsorción se realizó en sistema Batch con agitación durante 8 horas considerando un tiempo regular de toma de muestra de 40 minutos y, la determinación de la concentración del compuesto en las muestras se realizó con una curva de calibrado, en un espectrofotómetro UV-Vis a una longitud de onda de 318 nm. La capacidad de adsorción se calculó a partir de la diferencia de concentración registrada en relación a la concentración inicial de 20 ppm. Posterior a esto se eligió al mejor adsorbente y se realizó un estudio de masas para ver la cinética del proceso de adsorción.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN: En la tabla 1, se observa que el carbón activado es el adsorbente con mayor capacidad de adsorción esto por poseer mayor área BET, mayor tendencia a la microporosidad, sitios ácidos aparentes muy débiles y carga superficial neta negativa en relación al pH de solución que fue de 6,2. Los demás adsorbentes varían su capacidad de adsorción ya que disminuyen su tendencia a la microporosidad pudiéndose justificar esto con las dimensiones del compuesto 4–NF (0,48 nm x 0,62 nm).

Tabla 1. Resultados S_{BET} , V_{poro} , D_{poro} , FA, densidad de sitios ácidos, PIE y capacidad de adsorción.

Soporte	S_{BET} ($m^2 g^{-1}$)	$V_{mesoporo}$ ($cm^3 g^{-1}$)	$V_{microporo}$ ($cm^3 g^{-1}$)	D_{poro} (nm)	F.Ácida (mV)	Densidad de sitios ácidos ($meq g^{-1}$)	PIE (pH)	Capacidad de adsorción ($mg (g ads)^{-1}$)
Carbón Activado	690	0,03	0,30	3,5	-152,2	1,67	3,67	3,92
Zeolita 13X	186	0,02	0,08	36	-105,4	0,39	3,10	2,87
Sepiolita	245	0,16	0,11	4,1	40,6	0,86	2,60	2,78
γ - Al_2O_3	205	0,35	0,09	6,8	-51,8	1,62	8,14	0,81
Zeolita	62	0,02	0,03	36	-40,3	0,68	3,05	0,42
Natural Zirconia	258	0,35	0,12	3,7	176,5	2,63	5,65	0,05

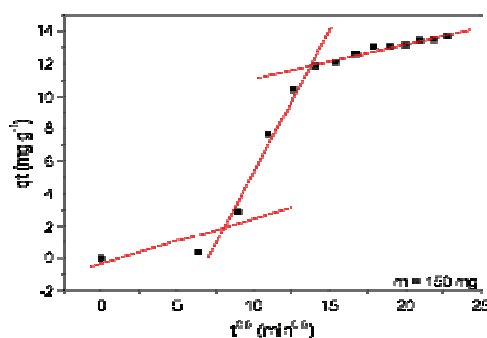


Figura 1. Modelo de difusión intraparticular del mejor adsorbente

Ahora, al realizar un estudio con diferentes masas (500, 250, 200 y 150 mg) del mejor adsorbente, se puede ver que la capacidad de adsorción aumenta al disminuir la masa, esto puede ser explicado mediante el modelado cinético de las curvas de adsorción, en donde es posible observar que la adsorción sigue una cinética de primer orden, y en el caso de la menor masa, existirían 3 distintos procesos que limitan la cinética de adsorción.

CONCLUSIONES: Si bien todos los materiales en estudio presentaron algún grado de adsorción en sistema Batch, el carbón activado contribuye de mejor manera a una adsorción planar del compuesto 4–NF a una masa de 150 mg.

AGRADECIMIENTOS: Proyecto Fondecyt N°1140808.

REFERENCIAS: [1] Parida, K., Prakasini, D. J/Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 163(3), 561–567 (2004). [2] Realini, P/Journal of Chromatographic Science, 19(3), 124–129 (1981) E. Altamirano, J.A. de Los Reyes, F. Murrieta, M. Vrinat, J. Catal., 235 (2005) 403–410. [3] Espinoza, J/ Situación de los fertilizantes en el mundo. [en línea] Fertilizantes en Chile: Coyuntura y perspectivas. Vol 1(205), Capítulo 2, Reporte Anual 2009 <<http://www.odepa.gob.cl>>.

HIDROGENACIÓN SELECTIVA DE CO₂ SOBRE CATALIZADORES INTERMETÁLICOS Ni-Ga PREPARADOS POR MICROEMULSIONES W/O

Aníbal Encina , Paulina Melo, Romel Jiménez, Alejandro Karelovic*

Laboratorio de Carbono y Catálisis, Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería, Universidad de Concepción (Chile) *Autor para correspondencia: akarelov@udec.cl

Palabras clave: *Síntesis de metanol, catalizador bimetálico, microemulsiones*

INTRODUCCIÓN: La necesidad de generar nuevos usos para el CO₂ se hace cada vez más importante para poder paliar sus efectos nocivos en la atmósfera. Una de las alternativas es convertirlo a metanol, un commodity que puede ser usado tanto como materia prima como combustible. Procesos a baja presión y temperatura son requeridos actualmente. Se ha demostrado que compuestos intermetálicos Ni-Ga presentan una reducción considerable de la reacción inversa water-gas-shift, que disminuye la selectividad a metanol al producir CO, en comparación con catalizadores comerciales Cu/ZnO para estas condiciones [1]. Este trabajo propone estudiar catalizadores Ni-Ga preparados por el método microemulsiones en la hidrogenación de CO₂ a metanol, determinando las condiciones de preparación, evaluar su actividad y selectividad, y relacionar las propiedades físico-químicas con su comportamiento catalítico.

EXPERIMENTAL: Se prepararon por el método de microemulsiones inversas [2] catalizadores Ni-Ga soportados en SiO₂ con un 15% p/p de metales. Se usó SiO₂ (Saint-Gobain NORPRO, 230 m²/g) como soporte para aislar el efecto del metal y el promotor, dado que SiO₂ es inerte en la síntesis de metanol [3]. La fase orgánica (hexano) y un surfactante no iónico (Brij L4, Sigma Aldrich) se mezclan y luego de unos minutos de agitación se añade una solución acuosa que contiene los precursores metálicos (Nitratos de níquel y galio, 0,65 M), con una razón agua/surfactante = 5. Una vez que se estabiliza el sistema, se agrega hidracina (80 %v/v en agua) como agente reductor para formar las nanopartículas (razón molar Hidracina/Metal = 10). Luego se agrega el soporte y se agita por 24 horas. El sólido se separa mediante filtración al vacío y se seca a 105°C por 24 horas. Finalmente es reducido a 700°C por 2, 6 ó 12 horas según corresponda, con una rampa de calentamiento de 2°C/min. Los catalizadores fueron caracterizados mediante ICP, TEM y XRD. La actividad de los catalizadores fue estudiada en un reactor de lecho fijo a una presión de 8 bar, con una razón H₂/CO₂ = 3 y flujo total de 20 mL/min.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN: Todos los catalizadores preparados presentan tamaños de nanopartículas menores a 6 nm, corroborado mediante XRD y TEM. La actividad de los catalizadores hacia metanol y metano en función de la razón Ni/Ga con la que fueron preparados se presenta en la Fig. 1. Se observa que a razones bajas Ni/Ga el catalizador solo produce metanol. Al aumentar el contenido de Ni, este disminuye la actividad a metanol, llegando a ser nula para Ni/Ga = 4. Para razones mayores de níquel solo hay formación de metano y su velocidad de formación aumenta conforme aumenta el contenido de Ni, debido a que se formarían más sitios de Ni en superficie, el cual es un metal conocido por su actividad hacia metanación de CO₂ [4]. Análisis XRD determinaron que la fase de los catalizadores que producen metanol y el de producción nula, corresponde a β-NiGa y su diámetro de partícula disminuye con la adición de Ni. Al tener la misma fase y

actividades distintas, el diámetro de partícula podría ser una explicación al fenómeno de disminución de la velocidad de formación a metanol, planteándose como una reacción sensible a la estructura en los catalizadores intermetálicos Ni-Ga. Por otro lado, en los catalizadores que producen sólo metano se detecta la fase α' -Ni₃Ga y su diámetro de partícula permanece constante respecto a la adición de Ni. Al obtener catalizadores inactivos para la síntesis de metanol mediante el método de microemulsiones, utilizando tiempos de reducción empleados por otros autores (2 h) para catalizadores preparados por impregnación [1, 4] y detectándose una fase activa hacia el mismo, se evalúa el efecto del tiempo de reducción en los catalizadores (Fig. 2). Se observa inicialmente que el catalizador es inactivo a la síntesis de metanol, con una reducción de 2 h. Conforme aumenta el tiempo de reducción, la actividad a metanol también lo hace, llegando a 80 $\mu\text{mol/h}\cdot\text{g}_{\text{cat}}$ en el catalizador reducido 12 h. Este cambio positivo en la actividad del catalizador mediante las reducciones también se observa en cuanto a su selectividad a metanol, pasando de un valor nulo (al ser inactivo) a un 25% para 12 horas de reducción. Esto sugiere una activación del catalizador debido a los mayores tiempos de reducción, planteándose como hipótesis que las nanopartículas Ni-Ga formadas a partir del método de microemulsiones, por algún fenómeno superficial y/o estructural que difiere de las preparadas por impregnación, presentan una dificultad a la reducción, por ende, los mayores tiempos de reducción forman una mayor cantidad de nanopartículas bimetálicas.

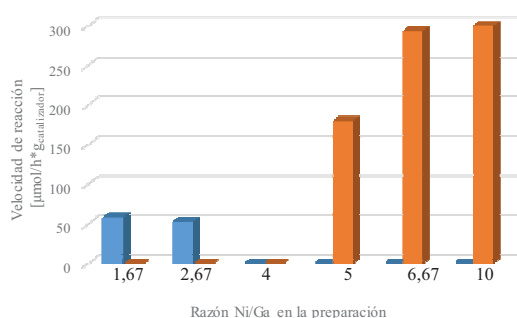


Fig 1: Actividad a metanol y metano de los catalizadores respecto a la razón Ni/Ga de su preparación. ■ Metanol y ■ Metano.

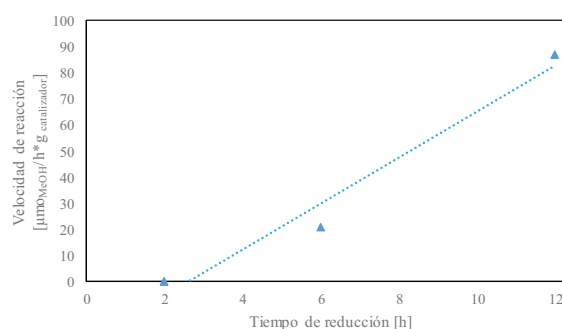


Fig 2: Actividad a metanol para distintos tiempos de reducción del catalizador. Reducción en H₂ con un flujo de 80 mL/min

CONCLUSIONES: La razón molar Ni/Ga afecta la selectividad de la reacción de hidrogenación de CO₂, formando metanol a razones Ni/Ga bajas, y metano para razones altas. El Ni añadido induce el cambio de fase de β -NiGa a α' -Ni₃Ga, cuyo punto de inflexión de encuentra para una razón Ni/Ga = 5. La reducción de los catalizadores por tiempos más prolongados (12 h, a 700°C) tiene un efecto positivo en su actividad y selectividad a metanol, manteniendo los tamaños de partícula, hecho que indica que no existe sinterización tras la exposición prolongada a altas temperaturas, sino probablemente una reestructuración de la superficie.

AGRADECIMIENTOS: Proyecto Fondecyt-Conicyt 11140635, proyecto PAI-Conicyt 79130023.

REFERENCIAS: [1] Studt, F., et al., Nat Chem, 6 (2014) 320-324. [2] López-Quintela, M.A. and J. Rivas, Journal of colloid and interface science, 158 (1993) 446-451. [3] Eriksson, S., et al., Applied Catalysis A: General, 265 (2004) 207-219. [4] Sharafutdinov, I., et al., Journal of Catalysis, 320 (2014) 77-88.

CATALIZADORES DE HIERRO Y NÍQUEL SOPORTADOS EN AEROGEL DE CARBÓN PARA LIMPIEZA DE GASES DE GASIFICACIÓN DE BIOMASA.

Oscar Gómez Cápiro^a, Luis E. Arteaga P.^b, Adrian Hinkle^c, Aaron M. Delgado M.^a, Romel Jiménez C.^a

^a Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Concepción, ^b Unidad de desarrollo Tecnológico. ^c Oregon State University

Palabras clave: microcelulosa, aerogeles de carbón, limpieza catalítica de gases.

INTRODUCCIÓN: La gasificación de biomasa puede generar productos valiosos, energía térmica y eléctrica. Sin embargo, los gases producto de la gasificación, contienen alquitranes, NH_3 , compuestos sulfurados y clorados que dificultan su aprovechamiento energético [1]. Las vías utilizadas para eliminar estos compuestos son el craqueo térmico, la remoción mecánica, el reformado húmedo y seco, la remoción física, y el craqueo catalítico [2]. Esta última vía permite transformar los compuestos indeseados en productos de interés o inertes, sin generar residuos [3]. Los catalizadores más utilizados son minerales (dolomitas, olivinas), carbón y catalizadores a base de hierro y níquel en fase metálica [3]. La coquificación es el fenómeno que más afecta la estabilidad catalítica, seguido por el envenenamiento y la aglomeración. Los aerogeles de carbón presentan características muy favorables (superficie específica, manipulabilidad de sus características, resistencia mecánica y a la coquificación) para su uso como soporte de catalizadores [4]. En este trabajo se sintetizan y caracterizan catalizadores de níquel o hierro soportados en un aerogel de carbón, obtenido por pirólisis de aerogeles de celulosa (MFC).

EXPERIMENTAL:

La MFC se impregnó por humedad incipiente con soluciones de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ como retardante de la pirólisis. El porcentaje de sal a impregnar se determinó mediante un estudio termogravimétrico. Las carbonizaciones se desarrollaron en un horno tubular en N_2 extra puro a 900, 1000 y 1100°C, 10 y 20°C/min y tiempo de pirólisis de 0, 1, 2 y 5h. Los catalizadores fueron sintetizados por impregnación húmeda incipiente de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{FeO}_6$, disueltos en agua y benceno, respectivamente. Se secó por 12 h y se redujo en H_2 por 4h a 400 °C.

Los materiales se caracterizaron por adsorción-desorción de N_2 a 77 °K, difracción de rayos X (DRX), análisis elemental de C, H, N, cenizas y O por diferencia, microscopía electrónica de barrido (SEM) y transmisión (TEM), análisis termogravimétrico, análisis inductivo acoplado a espectrometría de emisión óptica (ICP-OES). La actividad se evaluó en experimentos de pirólisis acoplados a espectrometría de masas y cromatografía gaseosa.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN:

El carbón con mejores características fue el obtenido a 900°C calentando a 10°C/min sin tiempo de residencia (Carbón 90). La carbonización de la MFC provocó un aumento de S_{BET} desde 11 m^2/g hasta 521 m^2/g para el Carbón 90, y una disminución del diámetro medio de poro (D_p) de 4,5 a 3,5 nm. El análisis DRX (Fig. 1c) muestra un patrón clásico de celulosa tanto para la pura como para la impregnada con $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ así como los picos amorfos para los planos 002 y 10 característicos de un carbón desordenado. La impregnación de la MFC con 5% de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ fue suficiente para maximizar el rendimiento durante la carbonización (Fig. 1a). La composición de carbono de 91,2% para Carbón 90, confirma que se obtuvo un material carbonoso [5]. Las imágenes SEM (Fig. 2a, 2b y 2c) muestran una conservación parcial de la estructura fibrilar. La resistencia térmica

fue comparada con un carbón preparado sin $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (Fig. 1b) evidenciando una mayor resistencia a la combustión en el material impregnado.

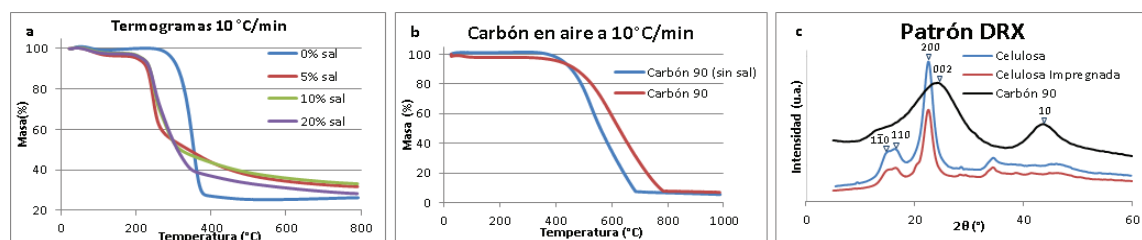


Figura 1. Estudio de % $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ a impregnar (a), Resistencia térmica (b) y Patrón de DRX (c).

El análisis ICP-OES a los catalizadores confirmó composiciones de 9,8 y 9,4 % de Fe y Ni, respectivamente. DRX (Fig. 2f) muestran picos característicos de hierro y níquel metálicos; las señales débiles a 35° y 62° se asocian a Fe_3O_4 que no se redujo; el pico alrededor de 24° es característico de carbón amorfo. Las imágenes TEM (Fig. 2d-2e) muestran la deposición de los clúster metálicos sobre las microfibras de carbón, con dispersiones de $\sim 2,5\%$ y 5% , para el hierro y níquel, respectivamente. Los ensayos de micropirólisis muestran selectividad a compuestos aromáticos ligeros (benceno, tolueno, xileno).

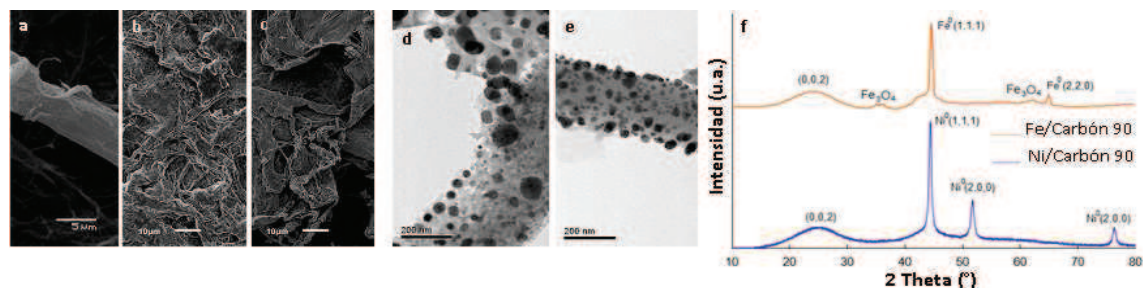


Figura 2. Proceso de obtención de los catalizadores. Imágenes SEM de: (a) Celulosa, (b) celulosa impregnada con $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ y (c) Carbón 90. Imágenes TEM de: (d) catalizador de hierro y (e) catalizador de níquel. (f) DRX de los catalizadores.

CONCLUSIONES: Se sintetizó un material carbonoso desordenado con D_p el límite inferior de la mesoporosidad y elevada S_{BET} . La impregnación de MFC con $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ permitió obtener un material con mayor resistencia térmica, que conserva la morfología microfibrilar del precursor durante la carbonización. La reducción de los metales sobre el carbón no afectó la estructura de este y se obtuvieron las fases metálicas requeridas.

AGRADECIMIENTOS: A los proyectos FONDECYT 11150148 y al Programa de Formación de Capital Humano Avanzado de CONICYT 21160609. Al Prof. Douglas Bousfield de la Universidad de Maine por facilitar la MFC.

REFERENCIAS: [1] L. Dong, M. Asadullah, S. Zhang, X. S. Wang, H. Wu, and C. Z. Li, *Fuel*, vol. 108, pp. 409–416, 2013. [2] R. W. R. Zwart, “Gas cleaning downstream biomass gasification Status Report 2009,” 2009. [3] M. Asadullah, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 29, pp. 201–215, 2014. [4] C. Wan, Y. Lu, Y. Jiao, C. Jin, Q. Sun, and J. Li, *Carbohydr. Polym.*, vol. 118, pp. 115–118, 2015. [5] H. Marsh and F. Rodriguez-Reinoso, *Activated carbon*, 1st ed. Elsevier B.V, 2006.

METANACIÓN DE CO₂ SOBRE NANOPARTÍCULAS DE Ni MONODISPERSAS

Manuel Romero^a, Esteban Vargas^b, Edgar Mosquera^b, Francisco Gracia^a

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

^b Depto. de Ciencia de los Materiales. FCFM, Universidad de Chile. Beauchef 851, Santiago, Chile.

Palabras clave: *Metanación CO₂, nanopartículas Ni, efecto del soporte*

INTRODUCCIÓN: El aumento de las emisiones de CO₂ es una de las mayores preocupaciones ambientales actuales. Su uso para producir CH₄ mediante hidrogenación catalítica presenta ventajas tanto medioambientales como energéticas, ya que este metano producido se puede emplear como gas natural sintético.

En los catalizadores, el tamaño de la partícula del metal influye de forma muy importante en su interacción con el soporte y, por tanto, en el comportamiento catalítico. Sin embargo, el efecto del tamaño de partícula ha sido poco investigado en la metanación de CO₂, y los resultados observados dependen del sistema catalítico empleado [1,2].

EXPERIMENTAL: Se prepararon nanopartículas (NP) de Ni monodispersas de tamaño nominal de 3 y 40 nm por precipitación química asistida por ultrasonidos, empleando hidrazina y borohidruro de sodio como agentes reductores, respectivamente. Para la preparación de los catalizadores se suspendieron 2,0 mg de NP de Ni de 3 ó 40 nm en etanol y se sonicaron durante 10 min. A continuación se añadieron 198 mg de óxido (SiO₂ o m-ZrO₂) y la mezcla se sonicó durante otros 10 min. La dispersión resultante se evaporó durante 24 h a temperatura ambiente, resultando unos catalizadores con una carga nominal de Ni del 1%, que fueron nombrados como Ni(3)óxido y Ni(40)óxido para indicar el tamaño de las partículas de Ni y el óxido empleado en cada caso.

Las reacciones de metanación de CO₂ se realizaron en rango de temperatura de 200 a 500 °C, en un reactor de cuarzo de lecho fijo, a presión atmosférica y con una carga de catalizador de 0,20 g. Previo a la reacción, la muestra se redujo a 500 °C durante 1 h en un flujo de H₂ puro (50 ml·min⁻¹). La reacción se realizó con una mezcla gaseosa de 10% de CO₂ y 10% de H₂ en la relación molar 1:5, con dilución en He (150.000 ml·h⁻¹·g_{cat}⁻¹).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN: Las imágenes de TEM mostraron NP de Ni pseudoesféricas y regulares con un tamaño de 40±1 nm (Fig. 1G) y NP monodispersas de menor diámetro (2,7±0,4 nm) y una distribución espacial aislada (Fig. 1H), en función del agente reductor empleado. Los análisis de TPD de CO₂ indicaron que los catalizadores con m-ZrO₂ presentaron perfiles de desorción con dos tipos diferentes de señales, asignadas a basicidad débil (~150 °C) y media (200-300 °C). En cambio, las muestras que contienen SiO₂ no mostraron desorción de CO₂ en todo el rango de temperaturas analizado.

Las curvas de ignición de los catalizadores (Fig. 1A-B), mostraron que los catalizadores con NP de 40 nm de tamaño presentaron la misma conversión de CO₂ independientemente del óxido empleado. De igual manera, las selectividades fueron similares, y principalmente a CO (Fig. 1E-F). En cambio, las NP de 3 nm presentaron diferentes resultados. Por un lado, la muestra Ni(3)SiO₂ mostró menor actividad que el Ni(40)SiO₂, y una conversión a CO muy cercana al 100% (Fig. 1E) En cambio, el catalizador Ni(3)ZrO₂ fue el que

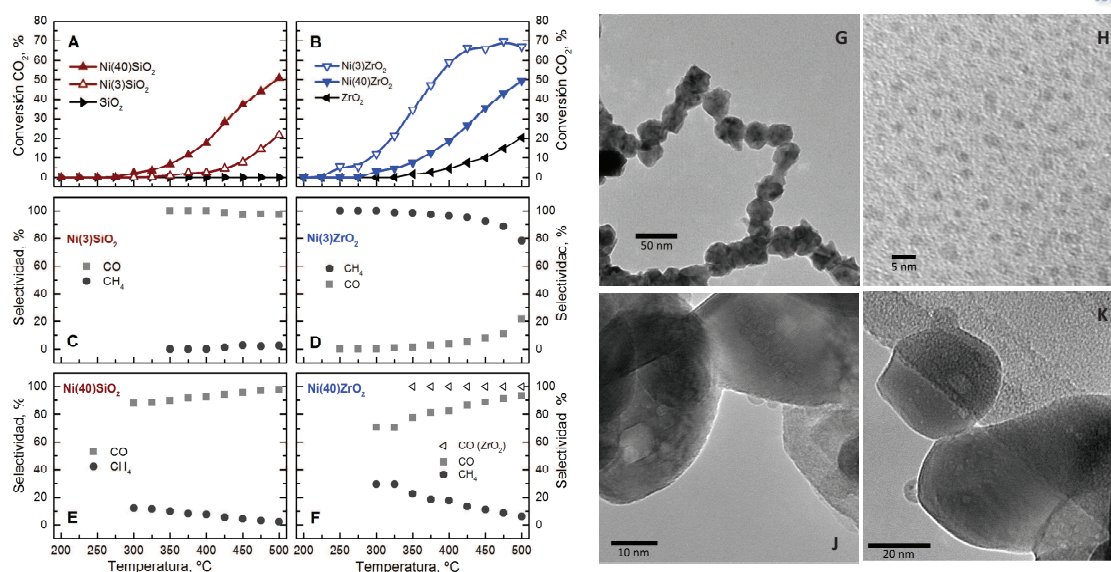


Figura 1. Conversión de CO₂ (A-B) y selectividad a CO y CH₄ (C-F) en función de la temperatura de las NP de Ni físicamente soportadas sobre SiO₂ y ZrO₂; Imágenes de TEM de las NP de 40 nm (G) y 3 nm (H) y el catalizador Ni(3)ZrO₂ fresco (J) y usado (K).

presentó mayor conversión de CO₂ y, además, selectividad a CH₄ mayores al 80% en todas las temperaturas testeadas (Fig. 1D).

El buen comportamiento de este catalizador se debe principalmente a su interfase Ni–ZrO₂. Se ha visto que tanto la ZrO₂ como las NP de Ni de 3 nm por separado no fueron capaces de producir la hidrogenación de CO₂. La combinación física de estos dos componentes dio lugar a una interfase que actúa como sitio activo de reacción. Comparando este catalizador con el Ni(40)ZrO₂, los análisis TPR-H₂ indicaron una mayor interacción entre la ZrO₂ y las partículas de menor tamaño, lo que explicaría la menor actividad y selectividad a CH₄ mostrado por la combinación de Ni(40) y ZrO₂.

Por otro lado, se evaluó la estabilidad del catalizador Ni(3)ZrO₂ y se observó que tras 50 h a 400 °C la conversión de CO₂ disminuyó únicamente en un 10%. Las imágenes de TEM del catalizador fresco mostraron que el tamaño de las NP no sufrió variación durante la preparación (Fig. 1I). Sin embargo, tras la reacción, se observó sinterización de las NP, ya que su tamaño aumentó hasta ~7,5 nm (Fig. 1J), lo que pudo causar la leve desactivación observada.

CONCLUSIONES: La capacidad de la ZrO₂ para activar el CO₂ y su mayor interacción con las NP de Ni de menor tamaño marcó la mayor reactividad de la interfase Ni-soporte. Tras 50 h, el catalizador Ni(3)ZrO₂ sufrió una desactivación del 10% debida a la sinterización de las NP, que pasaron de un tamaño de 3 a ~7,5 nm.

AGRADECIMIENTOS: FONDECYT (CONICYT), proyectos postdoctorales 3140536 y 3140469, e Iniciativa Científica Milenio (Ministerio de Economía, Desarrollo y Turismo de Chile), proyecto NC120082.

REFERENCIAS: [1] X. Lu, F. Gu, Q. Liu, J. Gao, Y. Liu, H. Li, L. Jia, G. Xu, Z. Zhong, F. Su, Fuel Process. Technol. 2015, 135, 34-46. [2] A. Karelavic, P. Ruiz, Appl. Catal. B. 2012, 113-114, 237-249.

ESTUDIO DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA DE CATALIZADORES DE NÍQUEL SOPORTADO EN ÓXIDOS DE TITANIO PARA LA METANACIÓN DE CO₂

Carlos Navas-Cárdenas, Adriana Blanco-Leal, Manuel Romero-Sáez,
Rajendran Saravanan, Francisco Gracia

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

Palabras clave: *Metanación de CO₂, soporte, actividad catalítica*

INTRODUCCIÓN: En los últimos años, se han desarrollado estudios sobre metanación catalítica de CO₂ con el fin de aprovechar este compuesto poco amigable con el medio ambiente en la producción de gas natural sintético mediante hidrogenación, convirtiéndose en una alternativa ecológica para la generación de combustibles [1,2].

El comportamiento catalítico depende, entre otros factores, de la interacción metal-soporte. Por tal razón, en este trabajo se ha estudiado la influencia de distintos soportes basados en TiO₂ sobre la actividad y selectividad de catalizadores de Ni para la reacción de metanación de CO₂.

EXPERIMENTAL: Se han utilizado TiO₂ y TiO₂ dopada con Cerio (CET), preparadas mediante el método sol-gel, como soportes. Como referencia también se ha considerado CeO₂ comercial. Mediante impregnación húmeda con la cantidad necesaria de NiNO₃·6H₂O se obtuvieron catalizadores soportados con un contenido de 5% en peso de Ni. Las muestras fueron secadas a 100 °C y calcinadas a 500 °C. Adicionalmente, se preparó un catalizador Ni-TiO₂ (NT), con igual contenido de Ni, mediante el método sol-gel para compararlo con su similar soportado.

El estudio de actividad catalítica en la metanación de CO₂ se realizó en un reactor de cuarzo de lecho fijo, a presión atmosférica, con un valor de GHSV de 56.000 ml·h⁻¹·g_{cat}⁻¹. Se realizó un proceso previo de reducción con H₂ puro (40 cm³·min⁻¹) durante 1 h, y la reacción se llevó a cabo con una mezcla de H₂ y CO₂ diluidos en He en relación molar 1:5, en un rango de temperatura de 200 °C a 500 °C. La composición de los gases fue analizada en un cromatógrafo de gases equipado con un detector TCD.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN: La conversión de CO₂ y el rendimiento (yield) a CH₄ de cada catalizador, y los respectivos soportes, se muestran en la Fig. 1A. La conversión de CO₂ de los cuatro catalizadores comienza a los 250 °C, alcanzando su valor máximo en torno a los 400 °C para los catalizadores con Ni/CET y Ni/TiO₂ y alrededor de los 450-500 °C para las muestras NT y Ni/CeO₂. Sobre los 500 °C no se observan diferencias entre los distintos catalizadores, pues en ese rango de temperatura, la conversión de CO₂ está ya limitada por el equilibrio termodinámico. Por otro lado, la selectividad de las muestras con Ni/CET, Ni/TiO₂ y NT fue mayormente hacia CH₄, mientras que en el caso del catalizador Ni/CeO₂ fue casi exclusivamente hacia CO. Esto se refleja en las curvas de rendimiento a CH₄ en función de la temperatura, pues este último catalizador no supera nunca el 5% de rendimiento hacia CH₄ (inserto Fig. 1A).

Hay un consenso amplio en la literatura que en catalizadores de Ni soportados, la molécula de hidrógeno es disociada sobre los sitios de Ni. Por lo tanto, la interacción entre el soporte y la molécula de CO₂ tendrá una fuerte influencia sobre el mecanismo de hidrogenación.

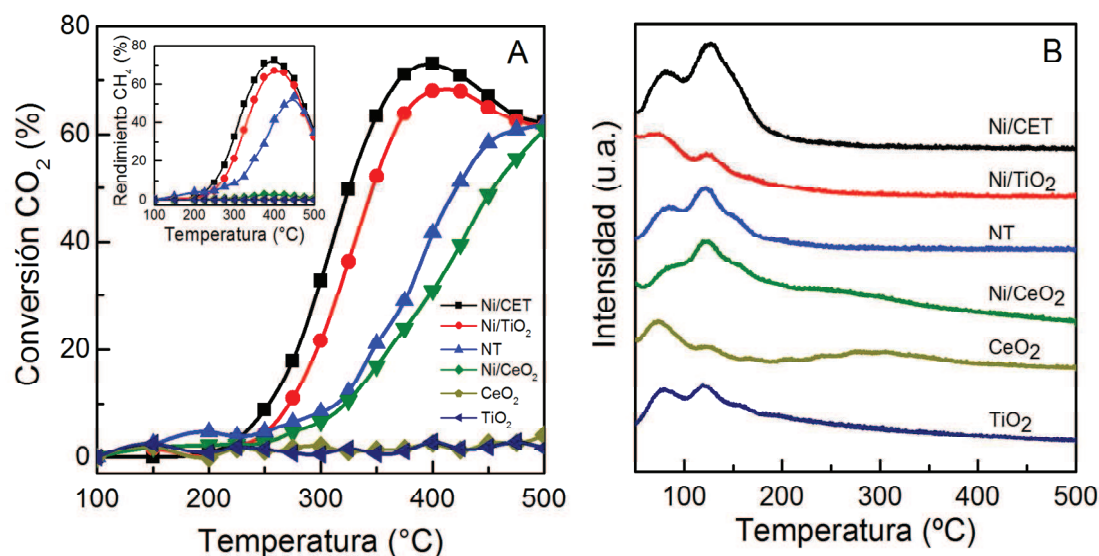


Figura 1. Conversión de CO₂ y rendimiento a CH₄ (inserto) de los diferentes catalizadores en función de la temperatura (A); Análisis TPD de CO₂ de los catalizadores y soportes utilizados (B).

Con el objetivo de analizar estas interacciones, se estudiaron los perfiles de desorción de CO₂ para los diferentes catalizadores y soportes. Los resultados de TPD de CO₂ (Fig. 1B) muestran que todos los catalizadores presentan una basicidad débil, comprendida entre 50 y 150 °C, asociada a enlaces superficiales OH⁻ que permite la descomposición de bicarbonatos. Únicamente en el caso de las muestras con CeO₂, se observó una basicidad fuerte, en torno a 200-350 °C, debida a la existencia de enlaces O²⁻ en la superficie de CeO₂, que permiten la descomposición de carbonatos. Por otro lado, en un ambiente reductor, el Ce(IV) presente en el CeO₂ se reduce fácilmente, por lo que las vacancias de oxígeno alrededor del Ce(III) formado son sitios preferentes para la adsorción y activación del CO₂, reduciéndolo a CO [3]. La comparación de los perfiles TPD de las muestras con mayores rendimientos a CH₄, confirman que el grado de interacción del soporte con la molécula de CO₂ influye en el mecanismo catalítico de hidrogenación, resultados que concuerdan otros reportes que indican que la producción de CH₄ está inhibida por la presencia de basicidad fuerte en el catalizador [4].

CONCLUSIONES: Se estudió la influencia del soporte en catalizadores con 5% Ni, donde el catalizador Ni/CET presentó la mayor actividad catalítica, con una conversión máxima de 73% y una selectividad a CH₄ cercana al 100% en las condiciones experimentales estudiadas. Los resultados preliminares obtenidos sugieren que la basicidad débil del soporte influencia positivamente la producción de metano.

AGRADECIMIENTOS: CONICYT (Becas de Doctorado Nacional 2015, Folio 21150520, Proyectos Postdoctorales 3140536 y 3150631) COLCIENCIAS (PDBCEX 728) e Iniciativa Científica Milenio (Ministerio de Economía, Desarrollo y Turismo de Chile), proyecto NC120082.

REFERENCIAS: [1] Q. Pan, J. Peng, S. Wang, S. Wang, *Catal. Sci. Technol.*, 4 (2014) 502-509. [2] J. Ashock, M.L. Ang, S. Kawi, *Catal. Today* (2016), <http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2016.07.020>. [3] A. Westermann, B. Azambre, M.C. Bacariza, I. Graça, M.F. Ribeiro, J.M. Lopes, C. Henriques, *Catal. Today* (2016), doi 10.1016/j.cattod.2016.02.031. [4] H. Muroyama, Y. Tsuda, T. Asakoshi, H. Masitah, T. Okanishi, T. Matsui, K. Eguchi, *J. Catal.* (2016), <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcat.2016.07.018>

ADSORCIÓN DE AZUL DE METILENO CON ESCOBAJO DE UVA Y CUESCO DE PALTA

, María Paz Domínguez¹, Josefa Henríquez¹

¹ Departamento de Ingeniería Química y Ambiental, Universidad Técnica Federico Santa María, Av. Vicuña Mackenna 3939, San Joaquín, Santiago, Chile

Palabras clave: Bioadsorción, azul de metileno, cuesco de palta

INTRODUCCIÓN: Los colorantes son compuestos orgánicos sintéticos con un amplio uso industrial. Es usual encontrar concentraciones significativas de estos compuestos en los residuos industriales líquidos (RILES) de los procesos productivos que los utilizan. Estos contaminantes presentan características tóxicas y carcinogénicas, por lo cual resulta de interés removerlos desde los RILES antes de su disposición final, sin embargo su estructura aromática compleja hacen que su remoción resulte difícil y poco eficiente [1].

Ozonización, fotooxidación, electrocoagulación, adsorción con carbón activado, intercambio iónico, precipitación química, filtración de membrana y floculación son algunas de las tecnologías utilizadas para la remoción de colorantes, sin embargo estas metodologías han mostrado un mal índice costo/eficiencia, aplicabilidad limitada además de generar residuos con niveles de toxicidad similares a los de los propios colorantes [2].

En este contexto la bioadsorción utilizando como adsorbatos residuos de la agroindustria se presenta como una alternativa viable para la remoción de colorantes, por su bajo costo asociado a la reutilización de residuos dentro de los procesos productivos. Un colorante cuya remoción se ha estudiado ampliamente mediante la bioadsorción es el azul de metileno, utilizando como bioadsorbente cáscara de maní [3], cáscara de arroz [4], raíces de jacinto de agua [5], semillas de guayaba [6], macroalgas *Sargassum muticum* [7], *Corinebacterium glutamicum* [8], fibras de *Posidonia* oceánica [9], *Streptomyces rimosus* [10], entre otros

De acuerdo a las estadísticas de la Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura (FAO), Chile es una de los 10 principales productores a nivel mundial de palta (*Persea americana*). El principal residuo asociado al consumo de palta es el cuesco. Actualmente una parte minoritaria de este residuo se utilizan como fertilizante, la mayor parte es enviada a vertederos. Este trabajo tiene como objetivo analizar la capacidad de remoción de azul de metileno en solución acuosa de cuescos de palta (*Persea americana*) de la variedad Hass

EXPERIMENTAL:

- **Preparación de bioadsorbente:** El cuesco fue lavado con agua potable antes de extraer su cubierta seminal. Posteriormente la biomasa fue molida, secada a 40 °C por 24 horas y tamizada, para seleccionar la fracción con diámetro nominal entre 180 – 425 µm que fue utilizada como bioadsorbente.

- **Experimentos de bioadsorción:** Se prepararon soluciones de azul de metileno con las siguientes concentraciones iniciales: 0, 10, 20, 30, 40 y 50 ± 3 mg/L sin ajuste de pH. A cada solución se añadió 0,1 g de residuo y se dejaron en agitación a 120 rpm durante 24 horas a 25 °C en un agitador orbital (SK-O330-PRO, DragonLab)[11].

- **Caracterización de soluciones tratadas:** Una vez alcanzado el equilibrio isotérmico, las soluciones fueron filtradas en filtro de tamaño de poro de 0,45 µm. La determinación de la concentración final en las muestras tratadas se realizó mediante espectrofotometría UV-VIS (Optizen POP) analizando la absorbancia a una longitud de onda λ=665 nm [12]. Para la cuantificación se construyó una curva de calibración utilizando soluciones estándar de

igual concentración que las utilizadas en los experimentos de bioadsorción, determinando las señales obtenidas a la misma longitud de onda de la caracterización de soluciones tratadas.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN:

Tabla 1. Concentraciones inicial y de equilibrio en soluciones de azul de metileno tratadas con cuesco de palta

Concentración Inicial (mg/L)	Concentración de Equilibrio (mg/L)
9,0	0,071
23,0	0,238
29,0	0,398
37,0	0,806
51,0	2,539

La tabla 1 presenta las variaciones en las concentraciones de azul de metileno una vez alcanzado el equilibrio, observándose una significativa disminución en la concentración de las muestras tratadas. El análisis de las isotermas de adsorción (Fig. 1) muestra que la adsorción con cuesco de palta presenta un comportamiento tipo Langmuir ($R^2=0,946$), indicando que la adsorción se realiza en una monocapa, con una remoción máxima de colorante de 56,21 (mg/g).

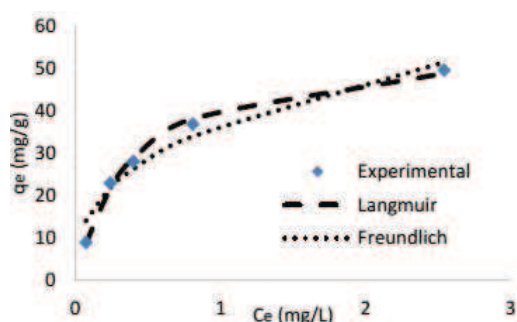


Figura 1. Isotermas de adsorción de azul de metileno en cuesco de palta

Este valor es mayor que el reportado para otras biomásas utilizadas en la remoción de azul de metileno como cascara de coco [12], cebada [13], cáscara de arroz [4], cáscara de maní [3], cenizas de caña de azúcar [14].

CONCLUSIONES: Los resultados obtenidos indican que el cuesco de palta realiza una eficiente remoción del azul de metileno, respecto de otros residuos agroindustriales, presentando un comportamiento tipo Langmuir.

REFERENCIAS: [1] E.R. Angulo Mercado, G.C. Castellar Ortega, E. Morales Avendaño, M.C. Barrios Solano, *Prospect.* 10 (2012) 53–60. [2] N. Daneshvar, M. Ayazloo, A.R. Khataee, M. Pourhassan, *Bioresource Technology.* 98 (2007) 1176–1182. [3] Gong, R., Yang, Li. M., Sun, C., Chen, Y. J, *J. Hazard. Mater.*, 121, (2005) 247–250. [4] Vadivelan, V., Kumar, K.V, *J. Colloid Interface Sci.*, 286, (2005) 90–100. [5] Low, K.S., Lee, C.K., Tan, K.K., *Bioresource Technology*, 52, (1995) 79–83. [6] Rahman, I.A., Saad, B., *J. Chem.*, 5, (2003) 8–14. [7] Rubin, E., Rodriguez, P., Herrero, R., Cremades, J., Barbara, I., Vicente, J. *Chem. Tech., Biotechnol.*, 80, (2005) 291–298. [8] Vijayaraghavav, K., *Bioresource Technology*, 99, (2008) 2864 –2871. [9] Ncibi, M.C., Mahjoub, B., Seffen, M., *J. Hazard. Mater.*, 139, (2007) 280–285. [10] Nacéra, Y., Aicha B., *Chemical Engineering Journal*, 119, (2006) 121 – 125. [11] R.A. Shawabkeh, E.S.M. Abu-Nameh, *Colloid Journal.* 69 (2007) 355 – 359. [12] C. Namasivayam, D. Kavitha, *Dyes and Pigments* 54 (2002) 47–58. [13] S. A Abdualhamid, A. A. Asil, *International Food Research J.*, 18, (2011) 977–981 [14] I.D. Mall, V.C. Srivastava, N.K. Agarwal, *Dyes and Pigments*, 69 (2006) 210–223.

REMOCIÓN DE METALES PESADOS DESDE DRENAJES ÁCIDOS MEDIANTE BIOADSORCIÓN CON ESCOBAJO DE UVA

María Paz Domínguez¹, Carolina Hernandez¹, Catalina Morande¹, Paula Guerra¹

¹ Departamento de Ingeniería Química y Ambiental, Universidad Técnica Federico Santa María, Av. Vicuña Mackenna 3939, San Joaquín, Santiago, Chile

Palabras clave: bioadsorción, escobajo de uva, drenaje ácido

INTRODUCCIÓN: La minería del cobre es una de las principales actividades económicas de Chile, con ingresos asociados a venta de este metal por valor de 30 millones de dólares para el año 2015 [1]. Uno de los residuos de esta actividad es el drenaje ácido de mina (DAM), que se caracteriza por un contenido elevado de metales disueltos (producto de la oxidación química y biológica de minerales sulfurados y la lixiviación de metales pesados), su alta acidez (pH entre 1.5 y 5), además de presentar elevadas concentraciones de sólidos disueltos (SDT), sulfato, hierro y otros metales [2]. Existen diversas metodologías que permiten tratar el DAM previo a su disposición final como residuos para minimizar sus efectos negativos sobre el medio ambiente. Entre estas metodologías se encuentra la adsorción [3].

Dentro de las investigaciones asociadas a los procesos de remoción por adsorción, existen diversas investigaciones que han mostrado resultados eficientes en el tratamiento de los DAM mediante el uso de biomásas residuales como adsorbentes. A esta metodología de tratamiento se le ha definido de forma específica como bioadsorción [4]. Dentro de los residuos analizados para el tratamiento de DAM y que han demostrado una alta eficiencia en la remoción de metales se encuentra el escobajo de uva [5] [6] [7], residuo característico de la industria vitivinícola. Si consideramos que Chile es uno de los principales productores de vino a nivel mundial con una producción cerca de 1.286.707.393 litros el año 2015 de acuerdo cifras publicadas por el Servicio Agrícola y Ganadero (SAG), esta industria genera anualmente una gran cantidad de escobajo de uva, que podría ser utilizado para el tratamiento de DAM en la industria minera. Desde esta perspectiva esta investigación tiene como objetivo evaluar la capacidad de adsorción de hierro del escobajo de uva, presentes en una solución acuosa con alto contenido en sulfato.

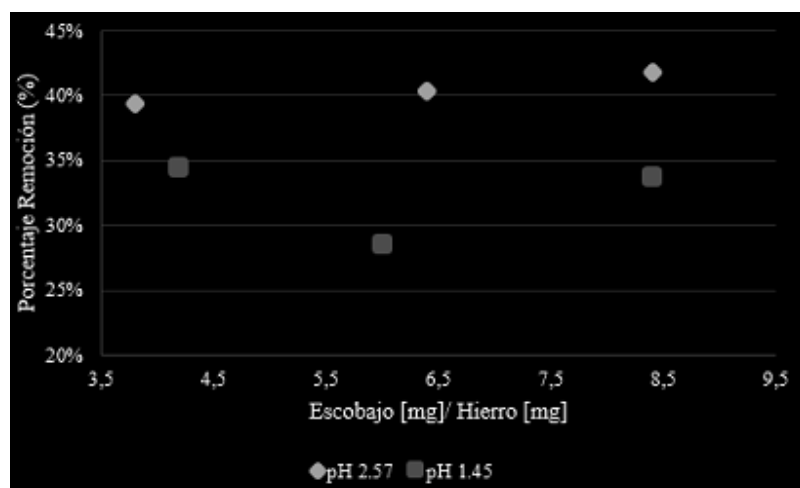
EXPERIMENTAL: Preparación de materia prima: El escobajo de uva usado en el estudio fue otorgado por la Viña Tarapacá, ex viña Zavala. Se recibió y procedió a separar de frutos y hojas, posteriormente se lavó con agua destilada para luego secar a 40 [°C] durante 24 [h]. Posteriormente el escobajo limpio y seco fue reducido en tamaño utilizando una procesadora de alimentos marca Thomas Electrodomésticos modelo 8720. Finalmente la materia prima fue tamizada y se seleccionó la fracción con diámetro nominal entre 0,1[mm] y 0,5 [mm].

Preparación del DAM: Se prepararon soluciones estándar de DAM en medio acuoso con una concentración de hierro de 100 [mg/l] mediante la adición de sulfato férrico y una concentración de sulfato de 2500 [mg/l] obtenido de una solución de ácido sulfúrico al 99,5 % p/p. Se prepararon soluciones con pH de 1,5 y 2,5

Pruebas de bioadsorción: se realizaron pruebas sobre cada una de las soluciones (100 ml) adicionado 20, 30 y 40 [mg] de escobajo. Las muestras se agitaron a 25 [°C] por 24 [h]

en el Orbital Flash Shaker marca PGC Scientific a 120 [rpm]. Una vez concluido el tiempo de adsorción, las muestras fueron filtradas y se determinó la concentración final de hierro utilizando un espectrofotómetro marca Hach modelo DR3900, mediante el método 10229. Las calibraciones se realizaron de acuerdo a los procedimientos establecidos por el fabricante.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN:



Los resultados que se presentan en la figura 1 muestran un incremento en el porcentaje de remoción al aumentar el pH de la solución, lo que se ajusta a lo reportado en la literatura [2], sin embargo no se observa un efecto significativo sobre la remoción al incrementar la cantidad de adsorbente

Figura 1: Efecto de la cantidad de escobajo de uva y pH de la solución en la remoción de hierro para DAM

Para identificar si existe algún efecto del cambio de pH sobre el bioadsorbente, se realizó una determinación de concentración de hierro desorbido desde el escobajo en muestras acuosas a los mismos pH que se realizaron los experimentos (que solo contenían escobajo). Los resultados revelaron concentraciones de 0,38 y 1,47 [mg/l] para pH 1,45 y 2,57 respectivamente. Este comportamiento podría indicar una modificación en los grupos funcionales que componen el escobajo al ser utilizados en soluciones a distintos pH [8].

CONCLUSIONES: Existe remoción de hierro utilizando escobajo de uva, aun en soluciones de bajo pH, observándose un incremento en la remoción al aumentar el valor de pH. La razón biomasa/metal es muy baja para ver influencia significativa en la remoción. Se observa lixiviación de hierro del escobajo de uva en soluciones ácidas, lo que puede ser un indicador de modificación en los grupos funcionales del escobajo de uva.

REFERENCIAS: [1] <http://www.cochilco.cl:4040/boletin-web/pages/tabla20/buscar.jsf> [2] S. Santos, R. Machado, M. Neiva, J. Carvalho, Minerals Engineering 17 (2004) 225-232. [3] Subsecretaría de economía. (2002). Guía metodológica sobre Drenaje ácido en la Industria Minera. [4] S. E Bailey, T. J. Olin, Water Research 33 (1999), 2469-2479. [5] A.C Deiana, M.F. Sardella, Journal of Hazardous Materials, 172 (2009) 13-19 [6] R. Machado, C. Santos, M.J.N Correia, The European Journal of Mineral Processing and Environmental Protection 3 (2003) 108-118. [7] I. Villaescusa, N. Fiol, Water Research 38 (2004) 992-1002. [8] Manson, Jones, & Morris. (2003). Proteínas y Enzimas. En Lo esencial en célula y genética, 2da edición (págs. 16-17). Madrid, España: Elsevier.

CONVERSIÓN DE FENOL SOBRE CATALIZADORES DE NÍQUEL SOPORTADOS EN CENIZAS DE CÁSCARA DE ARROZ

Romina Bassi^a, Diana Zamudio^a, J.L. Fierro^b, Franco Zunino^c, Catherine Sepúlveda^d, Carla Herrera^e Tyrone Gampson^e, Néstor Escalona^e

^a Pontificia Universidad Católica de Valparaíso, Valparaíso, Chile, Casilla 4059

^b Instituto de Catalisis y Petroquímica, CSIC, Cantoblanco, 28049 Madrid, España.

^c Departamento de Ingeniería y Gestión de la Construcción, Escuela de Ingeniería, Pontificia Universidad Católica de Chile, Santiago, Chile

^d Universidad de Concepción, Facultad de Ciencias Químicas, Casilla 160C, Concepción, Chile.

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

Palabras clave: HDO, Fenol, Níquel

INTRODUCCIÓN: Se ha reportado que 20% del combustible para el transporte y el 25% de productos químicos para el año 2030 serán producidos a partir de biomasa lignocelulósica, ya que es la única fuente renovable de carbono que está disponible en la tierra, que es capaz de reemplazar a los combustibles fósiles [1]. En este contexto, la producción de bio-oil a partir de la pirólisis rápida de la biomasa es un proceso importante para la obtención de biocombustibles, sin embargo, son altamente inestables y poseen propiedades físicas indeseables [2]. Estas propiedades están asociadas con el alto contenido de oxígeno presente en el bio-oil, por lo tanto es fundamental convertir las moléculas oxigenadas en hidrocarburos que sean compatibles con los combustibles derivados del petróleo. En este sentido, la Hidrodesoxigenación (HDO) ha sido considerada como la manera más directa y eficaz para la remoción selectiva de oxígeno [3]. Para poder estudiar la HDO se han utilizado diversas moléculas modelos representativas de la biomasa, una de ellas es el fenol. En este contexto, se ha reportado la utilización de catalizadores a base de níquel en reacciones de HDO debido a su alta actividad y bajo costo [4]. Por otro lado, la utilización de cenizas de cáscara de arroz no se ha reportado como soporte catalítico para la conversión de fenol como molécula derivada de la biomasa. Considerando lo anteriormente señalado es que en el presente trabajo se estudió la actividad y selectividad de catalizadores de níquel soportados en cenizas de cáscara de arroz en la conversión de fenol.

EXPERIMENTAL: Los catalizadores se prepararon como estudios anteriores [3] mediante el método de impregnación por llenado de volumen de poro, a un contenido metálico de 5, 7, 8, 10 y 15 % de níquel soportados en dos tipos de soportes de cascara de arroz RHA-1 (52 m² g⁻¹) y RHA-5 (114 m² g⁻¹). Posteriormente los catalizadores fueron reducidos a 450 °C durante 3 h a un flujo de H₂ de 60 mL min⁻¹ y luego pasivados con una mezcla de 5 % O₂ en N₂. La conversión de fenol se realizó en un reactor Batch (modelo Parr 4590) a 300 °C y 5 MPa de presión de H₂ durante 4 horas. La determinación de la actividad y selectividad de los catalizadores se realizó mediante la inyección de las muestras en un cromatógrafo de gases. Los catalizadores y soportes se caracterizaron mediante adsorción de N₂, análisis elemental, difracción de rayos X (DRX), quimisorción de H₂ y XPS.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN: En la Figura 1 se muestra la velocidad inicial en función del contenido metálico. En esta se observa que la velocidad aumenta con el contenido metálico hasta un 8% en ambos soportes, luego la actividad disminuye en ambos. Estos resultados sugieren que el níquel se va depositando homogéneamente sobre el soporte, incrementando el número de sitios activos. La disminución de la actividad, puede ser atribuida a la formación de agregados de níquel sobre el soporte, tal como lo sugirió los resultados de DRX. En esta misma figura se observa que el níquel soportado sobre RHA-1 presentó una mejor actividad catalítica, a pesar que este soporte tiene una mayor superficie específica. Estos resultados sugieren que la menor presencia de SiO₂ en el soporte y mayor presencia de materia orgánica favorecería una mayor formación de sitios activos y en consecuencia una mayor actividad. Medidas de XPS, quimisorción de H₂ y fuerza ácida están en desarrollo para aclarar esta tendencia. En la Figura 2 se muestra la distribución de productos calculada a un 30 % de conversión de fenol. En esta se observa que el Ni(8%)/RHA-1 presentó una mayor producción de ciclohexanol que el Ni(8%)/RHA-5. Mientras que el Ni(8%)/RHA-5 presentó una mayor formación de ciclohexano. Este comportamiento sugiere que la presencia de sitios ácidos y diferentes tamaños de nanopartículas de níquel podrían modificar los sitios activos en los catalizadores.

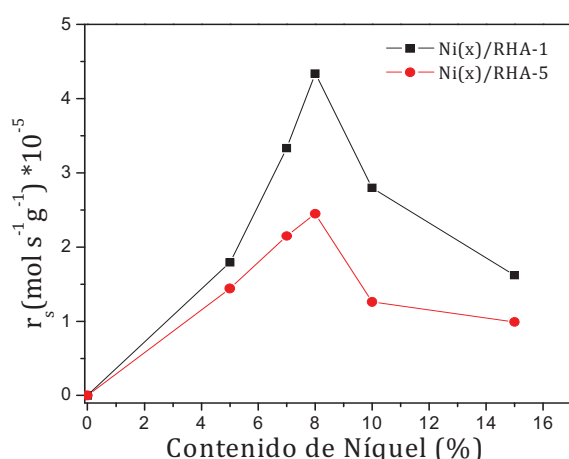


Figura 1: Velocidad inicial de los catalizadores Ni(x)/RHA-1 y Ni(x)/RHA-5

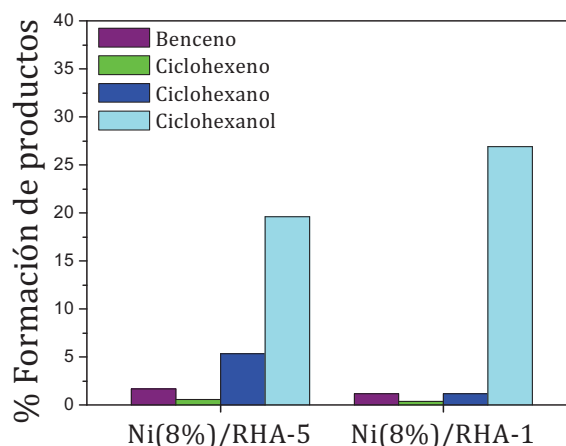


Figura 2: % Formación productos obtenidos sobre los catalizadores Ni(8%)/RHA-1 y Ni(8%)/RHA-5

CONCLUSIONES: La conversión de fenol aumentó con el contenido metálico de níquel hasta un 8 % en ambos soportes y luego disminuyó. El aumento de la actividad se correlacionó con una mayor dispersión de níquel sobre el soporte, mientras que la disminución de la actividad fue atribuida a la pérdida de sitios activos por formación de clúster. Los cambios en la distribución de productos pueden ser atribuidos a un efecto de la acidez del soporte o tamaño de nanopartículas de níquel.

AGRADECIMIENTOS: Se agradece al proyecto FONDECYT 1140528.

REFERENCIAS:

- [1] D.M. Alonso, S.G. Wettstein, J.A. Dumesic, Chem. Soc. Rev. 41 (2012) 8075–8098
- [2] T.N. Pham, D. Shi, D.E. Resasco, Appl. Catal. B 145 (2014) 10–23
- [3] K. Leiva, C. Sepulveda, R. García, D. Laurenti, M. Vrinat, C. Geantet, N. Escalona, Appl. Catal. A: Gen. 505 (2015) 302–308.
- [4] W. Song, Y. Liu, E. Barath, C. Zhao and J. A. Lercher, Green Chem., 17 (2015) 1204–1218.

INGENIERÍA DE ENZIMAS Y BIOCATÁLISIS: EJEMPLO PARA SÍNTESIS DE POLICAPROLACTONA A PARTIR DE CICLOHEXANONA

Loreto P. Parra^{a,b}, Gonzalo Núñez^c, Juan Pablo Acevedo^d.

^aInstituto de Ingeniería Biológica y Médica, Facultades de Ingeniería, Medicina y Ciencias Biológicas, Pontificia Universidad Católica de Chile, Santiago, Chile

^bDepartamento de Ingeniería Química y Bioprocesos, Escuela de Ingeniería, Pontificia Universidad Católica de Chile, Santiago, Chile

^cDepartamento de Ingeniería Química y Ambiental, Universidad Técnica Federico Santa María, Campus San Joaquín, Santiago, Chile

^dFacultad de Medicina y Facultad de Ingeniería y Ciencias Aplicadas, Universidad de los Andes, San Carlos de Apoquindo 2200, Santiago, Chile.

Palabras clave: *biocatálisis, ingeniería de proteínas, policaprolactona*

INTRODUCCIÓN: La gran preocupación que existe a nivel mundial con respecto a procesos químicos más sustentables busca principalmente el uso de químicos menos tóxicos/peligrosos y de solventes inocuos. En este sentido, la incorporación de la biocatálisis en procesos industriales es una gran alternativa a la catálisis química tradicional^[1,2]. Con el propósito de desarrollar procesos biocatalíticos aún más benignos con el medioambiente, la combinación de dos o más reacciones biocatalíticas en un solo proceso sin la necesidad de aislar productos intermediarios minimizaría la cantidad de solvente necesario en el proceso^[3,4]. En consecuencia, permitiría una reducción en los costos, tiempo e impacto ambiental de la operación. Más aún, se ha propuesto el uso de solventes inocuos, como el agua y el CO₂ supercrítico sc(CO₂), como alternativas amigables con el medio ambiente sobre los solventes orgánicos^[5,6].

La policaprolactona (PCL) es un polímero biodegradable importante debido a sus propiedades mecánicas, facilidad de combinarse con otros polímeros y su fácil procesamiento. Estas características, junto a su biocompatibilidad, la han hecho tremendamente interesante encontrando aplicaciones especialmente en las industrias biomédica y química^[7]. La manufactura de policaprolactona se realiza principalmente mediante la polimerización por apertura de anillos de ϵ -caprolactona (ϵ -CL), y respectivamente la principal vía de síntesis de ϵ -CL es la oxidación Baeyer-Villiger de ciclohexanona^[8]. Ambos procesos se realizan de forma independiente a nivel industrial, utilizando catalizadores químicos/metálicos y solventes orgánicos potencialmente tóxicos para el medio ambiente y para la salud humana. Además, las condiciones específicas de reacción involucran altas temperaturas conllevando a un gasto de energía considerable. Por otra parte, el uso de catalizadores metálicos y solventes orgánicos deja trazas en el producto final, las que son muy difíciles de remover, deteriorando su biocompatibilidad para el uso en aplicaciones biomédicas^[9,10]. Tanto la síntesis de ϵ -CL como la de PCL se han descrito utilizando enzimas como biocatalizadores. Para la síntesis de ϵ -CL a partir de ciclohexanona se ha descrito la utilización de la enzima ciclohexanona-monooxigenasa (CHMO)^[11] y para la polimerización respectiva de ϵ -CL se han utilizado lipasas como biocatalizadores^[12,13]. Sin embargo, el uso de CHMO perdió la atención científica debido a su notoria inestabilidad en condiciones industriales.

El objetivo principal de este proyecto es desarrollar un proceso biocatalítico para la síntesis de PCL desde ciclohexanona utilizando 2 enzimas; una lipasa y una Baeyer-Villiger

Monooxigenasa, y scCO_2 como solvente, sin la necesidad de purificar el monómero ϵ -CL como intermediario del proceso.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN: Mediante un trabajo de ingeniería de proteínas, evolucionamos una enzima Baeyer-Villiger monooxigenasa termoestable que no aceptaba ciclohexanona como sustrato, obteniendo una mutante (PAMO_PV) capaz de convertir ciclohexanona en ϵ -CL de forma muy eficiente, además de otras cetonas cíclicas y alifáticas previamente no aceptadas por la enzima wild type^[14]. Actualmente nos encontramos optimizando esta reacción biocatalítica, utilizando medio acuoso como solvente de reacción y células en reposo productoras de PAMO_PV como biocatalizador, con el fin de regenerar el cofactor enzimático, NADPH, necesario para la catálisis.

En relación a la síntesis de PCL, los resultados obtenidos hasta la fecha incluyen la polimerización de ϵ -CL utilizando una lipasa inmovilizada como catalizador de la polimerización por apertura de anillo, y $\text{sc}(\text{CO}_2)$ como medio de reacción. Se realizaron dos reacciones con agitación obteniéndose pesos moleculares entre 800 y 3300. Queda ahora optimizar la reacción para obtener pesos molecular del orden de magnitud del producto comercial. Finalmente ambas reacciones serán combinadas, utilizando $\text{sc}(\text{CO}_2)$ para extraer el producto de la primera reacción y llevarlo al segundo reactor para su polimerización.

CONCLUSIONES: Se espera que con este proyecto se desarrolle un proceso de síntesis de PCL, alternativo a la síntesis química. Este proceso no solo sería más amigable con el medio ambiente, si no también reduciría potencialmente el gasto energético, impacto ambiental y costos del proceso. Además, permitirá la obtención de una PCL libre de trazas tóxicas

AGRADECIMIENTOS: Financiamiento de la investigación: Proyecto FONDEF ID14I10219. Ingeniería 2030 (Proyecto CORFO 14ENI2-26862) por financiar la investigación y la asistencia a este congreso.

REFERENCIAS:

- [1] A. Schmid, J. S. Dordick, B. Hauer, A. Kiener, M. Wubbolts, B. Witholt, **2001**, 409.
- [2] F. Valetti, G. Gilardi, *Biomolecules* **2013**, 3, 778–811.
- [3] S. F. Mayer, W. Kroutil, K. Faber, **2001**, 332–339.
- [4] E. Ricca, B. Brucher, J. H. Schrittwieser, *Adv. Synth. Catal.* **2011**, 353, 2239–2262.
- [5] T. Matsuda, *J. Biosci. Bioeng.* **2013**, 115, 233–41.
- [6] Y. Medina-Gonzalez, S. Camy, J.-S. Condoret, *Sustain. Chem. Eng.* **2014**.
- [7] M. A. Woodruff, D. W. Hutmacher, *Prog. Polym. Sci.* **2010**, 35, 1217–1256.
- [8] M. Labet, W. Thielemans, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 3484–504.
- [9] D. Monti, E. E. Ferrandi, **2014**.
- [10] P. A. Santacoloma, **2011**, 203–212.
- [11] D. Sheng, D. P. Ballou, V. Massey, *Biochemistry* **2001**, 40, 11156–67.
- [12] S. K. Arumugasamy, M. H. Uzir, Z. Ahmad, **2012**, 48, 27–32.
- [13] A. a Panova, D. L. Kaplan, *Biotechnol. Bioeng.* **2003**, 84, 103–13.
- [14] L. P. Parra, J. P. Acevedo, M. T. Reetz, *Biotechnol. Bioeng.* **2015**, 112, 1354–1364.

Acid Catalysis for the conversion of pyrolytic vapors of bio-oils

A. Margeriat, N. Guilhaume, C. Mirodatos, C. Lorentz, C. Geantet, D. Laurenti, Y. Schuurman

IRCELYON, UMR 5256, CNRS-Université Lyon 1, 2 Avenue Albert Einstein, 69626 Villeurbanne cedex, France

INTRODUCCIÓN:

Fast pyrolysis of biomass yields bio-oils with high levels of oxygen containing components and high acidity and little stability. Further upgrading of these oils is necessary before they can be processed into liquid fuels. Several low-cost strategies have been proposed for reducing the oxygen and acid content [1]. Catalytic pyrolysis consist of utilizing a catalyst during the pyrolysis or by directly processing the pyrolysis gas over a catalyst [2, 3]. In the present work, we have designed a lab-scale reactor for fast catalytic pyrolysis of wood chips.

EXPERIMENTAL:

Beech wood chips were introduced at the top part of a reactor tube by means of a solid powder_dispensing system. Every 18 seconds, 100 mg of wood chips were dropped into this reactor maintained at 500°C. The pyrolysis vapors are taken by a nitrogen flow into the catalyst bed located directly under the pyrolysis reactor, maintained at the same temperature. A catalyst-to-biomass ratio of 1:10 was used. At the reactor outlet the vapors are condensed in trap at 4°C. This condenser is followed by an electrostatic trap to capture the very fine oil droplets. A bed of silica gel protects the micro-GC used for on-line gas analysis. H-MFI, H-MCM, H-Y and silica-alumina were used (2 g) in this work and the liquid effluents were characterized by CHONS analysis, SEC, GCxGC-MS or –FID and NMR.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN:

First, recovery of the bio oils fractions, gases and chars leads to a mass balance higher than 95%. Using elemental analysis, carbon balance is also higher than 90 %. The liquid yields are in the of 50-55 % range. The first evidence of the catalyst effect is the clear separation of the aqueous and organic phases obtained in the presence of the catalysts, whereas a single liquid phase is obtained without catalyst. Online gas analysis showed an increase in the formation of ethylene and propylene in the presence of catalyst, H-MFI-90 and H-MCM-22 being the most active catalysts.

The catalyst has also an effect on the nature of the liquid products as illustrated with GCxGC showing a liquid obtained under thermal pyrolysis compared to conversion on

HMF-90 catalyst (Figure 1). SEC analysis also demonstrates that the average molecular weight decreases in the presence of the catalyst.

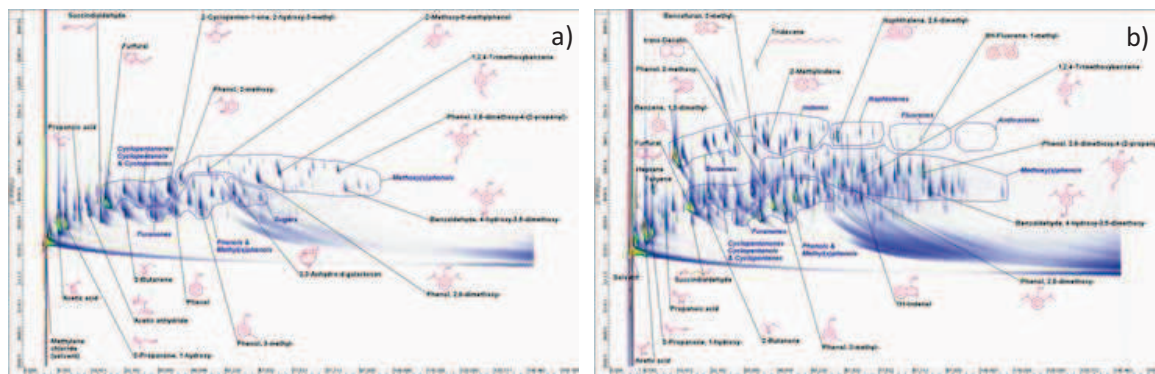


Figure 1: GCxGC-MS analysis of bio oil organic phase obtained in a) the absence of catalyst, b) the presence of H-MFI-90 catalyst.

Among the tested catalysts, H-MFI-90 was found the most efficient in terms of degree of deoxygenation and depolymerization of the macromolecules present in the pyrolysis vapor. As compared to the other catalysts (H-MCM-22 and H-Y), this zeolite is also less prone to coking.

CONCLUSIONES:

A series of solid acid catalysts were tested for the conversion of wood pyrolysis vapors, in an in house-designed lab-scale unit. Whatever the catalyst, a clear phase separation (aqueous/organic) is obtained, while the composition of the gas and liquid products depend on the nature of the catalyst.

AGRADECIMIENTOS:

National french funding agency (ANR) for the Catapult Project in collaboration with CIRAD, CTI and AVRIL companies.

REFERENCIAS:

- [1] A.V. Bridgwater, *Biomass Bioenergy*, 38 (2012) 68.
 [2] C. Torri, M. Reinikainen, C. Lindfors, D. Fabbri, A. Oasmaa, E. Kuoppala, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 88 (2010) 7.
 [3] P. T. Williams, N. Nugranad, *Energy*, 25 (2000) 493.

CATALIZADORES DE PALADIO (II) CON LIGANDOS FOSFORO-NITROGENO PARA LA HIDROGENACION DE IMINAS, UTILIZANDO ACIDO FORMICO COMO FUENTE RENOVABLE DE HIDROGENO

C. Pérez^a, S.A Moya^{a*}, T. Moreno, G. Valdebenito, P. Aguirre^{b*}.

^aUniversidad de Santiago de Chile, Facultad de Química y Biología, Departamento de Química de los Materiales, Av. Libertador Bernardo O'Higgins 3363, Santiago, Chile.

^bUniversidad de Chile, Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas, Departamento de Química Inorgánica y Analítica, Casilla 233 Santiago 1. Santiago, Chile.

INTRODUCCION

El ácido fórmico es considerado una fuente renovable de hidrógeno. La descomposición del ácido fórmico es catalizada por metales de transición obteniéndose dióxido de carbono e hidrógeno como productos. Esta fuente de hidrogeno es de fácil manejo y no requiere condiciones especiales para su utilización. Los procesos de hidrogenación catalítica permiten obtener importantes productos en química fina, los cuales pueden ser utilizados como pesticidas, fármacos o como intermediarios de otras reacciones químicas orgánicas [1,2]. Este trabajo informa la síntesis de compuestos de paladio (II) que contienen ligandos fosforo-nitrógeno y su utilización como catalizadores en la hidrogenación por transferencia de la bencilidenanilina, empleando como fuente dadora de hidrogeno ácido fórmico. Los resultados muestran que estos compuestos tienen elevada actividad y selectividad en la hidrogenación de iminas. Los sistemas al ser recargados con sustrato mantienen su actividad y muestran muy buena estabilidad.

RESULTADOS

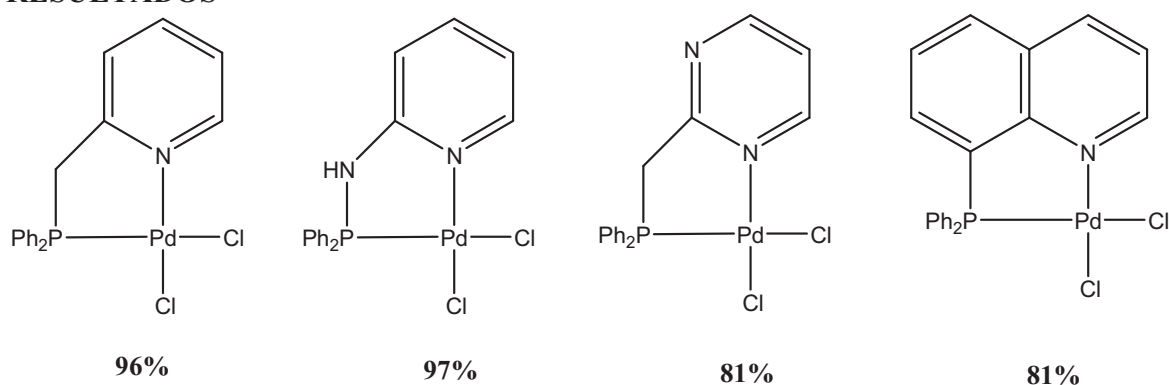


Figura 1 Compuestos de paladio (II) con ligandos fosforo-nitrógeno. Porcentajes indican conversiones de la bencilidenanilina

La figura 1 muestra los catalizadores estudiados en la reacción por transferencia de hidrogeno. Todos ellos muestran conversiones entre 81% y 96% para la hidrogenación de bencilidenanilina, utilizando ácido fórmico como fuente de hidrogeno. Para todos los estudios se utilizaron relaciones sustrato/catalizador de 200/1 y los productos de reacción

fueron analizados por cromatografía gaseosa. La actividad se mantiene después de 4 ciclos con conversiones sobre 80% para todos los catalizadores estudiados.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Los catalizadores estudiados mostraron ser muy activos en la reacción de hidrogenación de bencilidenanilina, con elevada selectividad. La mayoría de los catalizadores estudiados muestra conversiones sobre 80 % en tiempo inferiores a una hora de reacción. Cuando la reacción fue realizada utilizando ácido fórmico/trietilamina la reacción mostró conversiones sobre 60% en menos de 10 min de reacción, sin embargo al utilizar solo ácido fórmico la velocidad de reacción disminuye pero después de 1 h las conversiones de ambos sistemas son similares. Varios autores proponen que la función de la trietilamina es activar el ácido fórmico, sin embargo al parecer el metal cataliza una reacción paralela, en la cual se produce $\text{CO}_2 + \text{H}_2$. La formación de hidrogeno favorece la formación de la especie Pd-H la cual es la especie activa de esta reacción.

CONCLUSIONES

Catalizadores de paladio (II) que contienen ligandos fosforo-nitrógeno, son activos catalizadores en la reacción de hidrogenación de bencilidenanilina. logrando elevadas conversiones y selectividades en solo 1 h de reacción.

El ácido fórmico de la reacción puede ser activado por la presencia de una amina o por el mismo metal catalizando su descomposición hacia $\text{CO}_2 + \text{H}_2$

REFERENCIA

W. Lubitz Chem. Rev. 2007, 107, 3900-3903

G. Abarca, K.Brown, S.A.Moya, J. C. Bayón, P.Aguirre. *Catalysis Letter*, 2015, 1-14.

AGRADECIMIENTOS. Los autores agradecen a los proyecto FONDECYT N°1160505, proyecto Ecos-Conicyt C14E02; Dicyt 021642MD y LIA-MIF N° 836

COMPUESTOS DE NIQUEL (II) QUE CONTIENEN LIGANDOS FÓSFORO-NITRÓGENO: UNA ALTERNATIVA A LA HIDROGENACIÓN DE IMINAS

K. Letelier ^a, S.A Moya ^{a*}, P. Aguirre ^{*b}.

^aUniversidad de Santiago de Chile, Facultad de Química y Biología, Departamento de Química de los Materiales, Av. Libertador Bernardo O'Higgins 3363, Santiago, Chile.

^bUniversidad de Chile, Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas, Departamento de Química Inorgánica y Analítica, Casilla 233 Santiago 1. Santiago, Chile.

INTRODUCCION

La hidrogenación catalítica juega un rol muy importante a nivel industrial para la generación de productos en química fina¹. El desarrollo de la química organometálica, ha permitido la aplicación de muchos de estos compuestos como catalizadores en química orgánica para la síntesis de compuestos orgánicos con elevados rendimientos². Este trabajo informa la síntesis, caracterización y actividad catalítica de una serie de compuestos de níquel del tipo [NiBr(PNP)]Br, [NiPPh₃(PNP)](CF₃SO₃)₂, [Ni(Ph₂P-NH-Py)₂](CF₃SO₃)₂ y NiCl₂(Ph₂P-NH-Py). Los compuestos fueron caracterizados por H¹-RMN, P³¹-RMN, FID-IR y ESI-MG. Adicionalmente la estructura fue determinada por difracción de Rayos X, para confirmar las estructuras propuestas. Finalmente los catalizadores sintetizados fueron estudiados en la reacción de hidrogenación de iminas, utilizando una relación S/C= 200/1, B/C= 50/1, ter-butóxido de potasio y N-bencilidenanilina como sustrato. Los resultados catalíticos fueron analizados GC-FID y mostraron elevadas conversiones en la hidrogenación de iminas utilizando ácido fórmico como fuente de hidrógeno.

RESULTADOS

Entrada	Carga	Tiempo	% Conversión; (TOF h ⁻¹)	mmol convertidos
1	1C	20 m	75; (450)	1.50
	1C	40 m	93; (279)	1.86
	1C	1 h	93; (186)	1.86
2	2 C	(1R)-20 m	80; (480)	1.71
	2 C	(1R)-40 m	95; (285)	2,03
	2 C	(1R)-1 h	97; (194)	2.08
3	3 C	(2R)-20 m	72; (432)	1,48
	3 C	(2R)-40 m	90; (270)	1.85
	3 C	(2R)-1 h	94; (188)	1,94
4	4 C	(3R)-20 m	79; (474)	1.67
	4 C	(3R)-40 m	92; (276)	1.95
	4 C	(3R)-1 h	95; (190)	2,01
5	5 C	(4R)-20 m	77; (462)	1.62
	5 C	(4R)-40 m	90; (270)	1.89
	5 C	(4R)-1 h	93; (186)	1.96

DISCUSION DE RESULTADOS

Los compuestos de níquel (II) han sido estudiados como catalizadores en variadas reacciones químicas, sin embargo su éxito está concentrado en muy pocas reacciones bajo condiciones homogéneas. Su estudio en reacciones de hidrogenación de iminas permite desarrollar alternativas a los clásicos catalizadores de rutenio, rodio y paladio. En este trabajo se reporta una serie de catalizadores de níquel (II) con ligandos fósforo-nitrógeno los cuales son muy activos en la reacción de hidrogenación de iminas. Los tiempos de reacción son inferiores a 1 h de reacción y el catalizador se puede utilizar por 5 ciclos sin pérdida de actividad. Creemos que la elevada actividad se puede deber a que el ligando fósforo-nitrógeno es hemilabil y esta propiedad podría facilitar la formación del hidruro de níquel que se postula como la especie catalíticamente activa.

CONCLUSIONES

Compuestos de níquel (II) que contienen ligandos fosforo-nitrógeno, son activos catalizadores en reacciones de hidrogenación de iminas por transferencia. La reacción se ve favorecida por las características hemilabil del ligando fósforo-nitrógeno, ya que este facilita la formación de la especie catalíticamente activa (Ni-H).

Los catalizadores mantienen su actividad después de 5 ciclos sin que se observen pérdida de actividad representando una alternativa a los catalizadores de otros metales de transición más costosos como rutenio (II), rodio (I) y paladio (II).

REFERENCIAS.

¹ Cheng-Chao Pai, Ching-Wen Lin, Chi-Ching Lin, Chih-Chiang Chen, Albert, S. C. Chan; *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, 122, 11513-11514

² B. Plietker; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, 45, 1469-1473.

AGRADECIMIENTOS.

Los autores agradecen a los proyectos FONDECYT N°1160505, proyecto Ecos-Conicyt C14E02, Dicyt 021642MD y LIA-MIF N° 836

CONVERSIÓN DE FENOL SOBRE CATALIZADORES DE $\text{MoO}_x\text{-ReO}_x/\text{SiO}_2$

Carla Herrera^a, Alejandra Rodríguez^a, Romina Bassi^b, Catherine Sepúlveda^c, Lorena Barriento^d, Néstor Escalona^{a,e}

^a Departamento de Química-Física, Facultad de Química, Pontificia Universidad Católica de Chile.

^b Instituto de Ciencias, Facultad de Química Pontificia Universidad Católica de Valparaíso.

^c Departamento de Físicoquímica, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad de Concepción.

^d Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Química, Pontificia Universidad Católica de Chile

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

Palabras clave: HDO, Fenol, óxido de renio y óxido de molibdeno.

INTRODUCCIÓN

Los derivados de la biomasa, obtenidos a partir de la pirólisis del bio-oil son una mezcla muy compleja con una alta presencia de grupos oxigenados, haciendo que sea inestable y corrosivo. De esta forma, uno de los objetivos principales para el mejoramiento del bio-oil es convertir las moléculas ricas en oxígeno en compuestos similares a los que provienen del petróleo. Últimamente, la hidrodesoxigenación (HDO) se ha considerado como la manera más directa y eficaz para la remoción selectiva de oxígeno en presencia de distintos catalizadores. La HDO de distintas moléculas se ha estudiado mediante el uso de diversos catalizadores, principalmente catalizadores metálicos. Recientemente, óxido de renio y óxido de molibdeno han presentado actividad en la conversión de guaiacol [1] y m-cresol [2], respectivamente. También, el ReO_x soportado con fibra de carbono ha presentado actividad en la conversión de Fenol [3]. Sin embargo se desconoce el efecto cooperativo que podrían tener estos óxidos para la conversión de moléculas provenientes de la fase orgánica del bio-oil. Por este motivo, el objetivo de este trabajo fue estudiar el efecto entre el MoO_x y ReO_x soportados sobre SiO_2 en la conversión de fenol en un reactor batch.

EXPERIMENTAL

Los catalizadores monometálicos se prepararon mediante impregnación incipiente con 2.3 átomos de metal por nm^{-2} del soporte (18% de Re sobre SiO_2 y 10 % de Mo sobre SiO_2). Las muestras fueron secadas y calcinadas. La calcinación del catalizador $\text{MoO}_x/\text{SiO}_2$ se realizó a 550 ° C por 3 h, mientras que el catalizador $\text{ReO}_x/\text{SiO}_2$ fue calcinado a 300 ° C por 0.5 h. Los sistemas bimetalicos se prepararon mediante impregnación de la sal precursora de molibdeno seguido de secado y calcinación. En una segunda etapa se realiza la impregnación de la sal precursora de renio para finalmente ser secada y calcinada. La suma de los contenidos metálicos de Mo y Re en todos los catalizadores bimetalicos se mantuvo constante a 2.3 átomos de metal por nm^{-2} del soporte. La actividad catalítica de los catalizadores en estado oxidado se realizó en un reactor batch a 300 ° C y 5 MPa de presión de H_2 . Se tomaron muestras periódicamente durante 4 h y se analizaron por GC-FID. Los catalizadores serán caracterizados por adsorción-desorción de N_2 a 77 K, XPS, DRX, y UV-reflectancia difusa.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Figura 1a se muestran las velocidades iniciales en función de la razón atómica de $\text{Mo}/(\text{Mo}+\text{Re})$. En esta Figura se observa que el catalizador de $\text{ReO}_x/\text{SiO}_2$ presentó una mayor actividad catalítica que el catalizador $\text{MoO}_x/\text{SiO}_2$. Además, en esta figura se observa que la actividad catalítica aumenta a medida que disminuye la fracción molar $\text{Mo}/(\text{Mo}+\text{Re})$

alcanzando un máximo de actividad a una fracción molar de 0.5. Este incremento en la actividad catalítica podría ser atribuido a un incremento del número de sitios activos por algún efecto sinérgico o cambios en la dispersión de las fases activas. Medidas de XPS y TPR que están curso, podrían aclarar este comportamiento. En la Figura 1b muestra la distribución de los productos de reacción calculadas a un 30 % de conversión de fenol, en todos los catalizadores. En esta figura se observa que el catalizador de ReOx/SiO_2 presentó como producto mayoritario a benceno, seguida por ciclohexano y en menor cantidad a ciclohexeno y ciclohexanona. Estos resultados son similar a lo observado previamente por Ghampson *et al.* [3] para catalizadores de ReOx soportados sobre fibra de carbono. Por otro lado, el MoOx/SiO_2 presentó como producto mayoritario a ciclohexano, seguida por benceno y en menor cantidad a ciclohexeno y ciclohexanona. Estos resultados muestran que el catalizador MoOx/SiO_2 tiene un carácter más hidrogenante que el catalizador ReOx/SiO_2 . Por otro lado, el catalizador bimetalico con una razón atómica $\text{Mo}/(\text{Mo}+\text{Re})$ igual a 0.5 presentó un rendimiento a benceno ligeramente superior al valor intermedio entre los catalizadores monometálicos. Estos resultados sugieren una modificación de los sitios activos en los catalizadores bimetalicos.

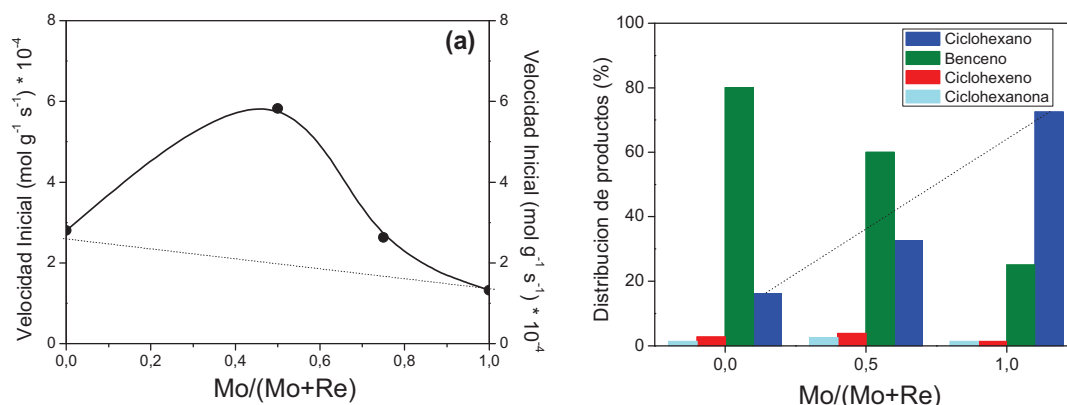


Figura 1: a) Velocidad inicial en función de la razón atómica $\text{Mo}/(\text{Mo}+\text{Re})$ y b) distribución de los productos calculas a un 30 % de conversión de fenol.

CONCLUSION: La actividad catalítica de una mezcla de óxidos de Re y Mo aumentó significativamente en comparación con los catalizadores monometálicos, obteniendo un máximo de actividad a una razón atómica de 0.5. Este incremento podría ser atribuido a un efecto sinérgico entre ambos óxidos incrementando los sitios activos en el ReOx . Por otro lado, en los catalizadores bimetalicos se observó una modificación de los sitios activos.

AGRADECIMIENTOS: Se agradece al proyecto FONDECYT N° 1140528.

REFERENCIAS:

- [1] K. Leiva, N. Martinez, C. Sepulveda, R. García, C.A. Jiménez, D. Laurenti, M. Vrinat, C. Geantet, J.L.G. Fierro, I.T. Ghampson, N. Escalona, *Applied Catalysis A: General* 490 (2015) 71–79.
- [2] Manish Shetty, Karthick Murugappan, Teerawit Prasomsri, William H. Green, Yuriy Román-Leshkov, *Journal of Catalysis* 331 (2015) 86–97.
- [3] Tyrone Ghampson, Catherine Sepúlveda, Rafael García, José L. G. Fierro, Néstor Escalona, *Catalysis Science & technology* 6 (2016) 4356–4369.

SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE Ni_2P . SU APLICACIÓN COMO FASE ACTIVA EN REACCIONES DE HIDROGENACIÓN.

Sergio G. Marchetti^a, Dolly C. Costa^a, Gina Pecchi^b, Virginia Vetere^{a*}

^a Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas “Dr. Jorge J. Ronco”-CINDECA (CONICET-CCT- La Plata-UNLP), Universidad Nacional de La Plata, Facultad de Ciencias Exactas, calle 47 n° 257, 1900, La Plata, Argentina.
[*veter@quimica.unlp.edu.ar](mailto:veter@quimica.unlp.edu.ar)

^b Departamento de Físico Química, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad de Concepción, Casilla 160-C Concepción, Chile

Palabras clave: Ni_2P , nanopartículas, hidrogenación, acetofenona

INTRODUCCIÓN: En los últimos años se han comenzado a estudiar las propiedades catalíticas de los fosfuros de metales de transición, principalmente en reacciones de hidrodesulfurización e hidrodeoxigenación [1,2]. Sin embargo, los estudios de reacciones de hidrogenación selectiva empleando estas fases son prácticamente inexistentes. El objetivo del presente trabajo es investigar las propiedades del fosfuro de níquel (Ni_2P) como fase activa para la hidrogenación quimiosselectiva de acetofenona. Debido a que muchos estudios han demostrado que la morfología de las partículas de Ni_2P afecta la performance catalítica, nos hemos propuesto utilizar nanopartículas (NPs) de Ni_2P pre-sintetizadas con una estrecha distribución de tamaño de partícula.

EXPERIMENTAL:

Síntesis y caracterización de NPs de Ni_2P : La síntesis de las NPs se realizó mediante descomposición térmica de $\text{Ni}(\text{acac})_2$, en presencia de trifenilfosfina (TF) y oleilamina (OA) de modo de tener una relación molar 1:0,8:10 ($\text{Ni}:\text{TF}:\text{OA}$). La mezcla fue calentada a reflujo (220°C) en atmósfera inerte durante 2 h y posteriormente las NPs fueron tratadas con acetona y re-dispersadas en n-hexano. La dispersión de NPs fue caracterizada por DLS y TEM. El contenido de Ni de la suspensión fue determinado por AA.

Preparación y caracterización del catalizador soportado: Las NPs fueron soportadas sobre SiO_2 mesoporoso empleando el método de impregnación a humedad incipiente. El catalizador fue tratado 24 h en flujo de Ar. El sólido fue caracterizado por FT-IR, TGA-DTA, AA, EDAX y medidas de magnetismo.

Test catalítico: La hidrogenación de acetofenona se realizó en un reactor batch, a 80°C y 10 atm de presión de H_2 . En cada ensayo se usó 0,25 g de catalizador, 0,5 mL de acetofenona y 60 mL de n-heptano como solvente. El avance de la reacción fue seguido por CG y los productos fueron identificados por EM.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN: Con el propósito de obtener NPs monodispersas es importante controlar la velocidad de nucleación y crecimiento de las mismas. Para ello, hemos empleado OA como agente reductor y para controlar la velocidad de nucleación y TF como fuente de P y regulador del tamaño de las NPs [3]. De acuerdo a lo reportado en la bibliografía es necesario utilizar un exceso de P para obtener la fase activa Ni_2P [4]. Además, hemos observado que a medida que aumenta la cantidad relativa de TF respecto a OA se logran obtener NPs más pequeñas y con una distribución más estrecha de tamaños. La caracterización por DLS muestra que las NPs son monodispersas (polidispersidad $0,09 \pm 0,03$) y con un diámetro medio, determinado por TEM, de 11 nm. En las condiciones de

la síntesis pueden producirse: Ni^0 , NiO y Ni_2P . Con el propósito de identificar la especie obtenida se realizaron medidas de micro-difracción de electrones, EDAX y ciclos de magnetización vs. campo aplicado. Los espaciados cristalinos, la relación Ni:P y el comportamiento paramagnético indican que la especie obtenida es el Ni_2P .

Las NPs fueron soportadas sobre SiO_2 mesoporoso, obteniéndose el sistema denominado $\text{Ni}_2\text{P/SiO}_2$. El contenido de Ni fue 5% p/p, determinado por AA. El análisis del espectro FTIR del sólido ha permitido confirmar que tanto la OA como la TF actúan como ligandos, coexistiendo sobre la superficie de las NPs. Hemos demostrado que este recubrimiento inhibe la capacidad catalítica y por tanto es necesario eliminarlo antes de la hidrogenación. En ensayos TGA-DTA pudo verse que la temperatura correspondiente a la máxima velocidad de pérdida de masa y de absorción de energía es 330 °C. Por este motivo, el catalizador fue tratado en flujo de Ar a 400°C durante 24 h previo a su uso en la reacción catalítica.

Como test catalítico se utilizó la hidrogenación quimioselectiva de acetofenona (AF). Esta reacción puede conducir a distintos productos correspondientes a la reducción del anillo y/o del grupo C=O : 1-feniletanol (FE), ciclohexil metil cetona (CMC) y 1-ciclohexiletanol (CE). Además, pueden obtenerse etilbenceno (EB) y etilciclohexano (EC). La conversión alcanzada luego de 7 horas de reacción fue 30 %, obteniéndose una selectividad al producto buscado, FE, de 90%. La presencia de P juega un rol importante en la actividad catalítica para la hidrogenación. Por un lado, produce un efecto ligando sobre los sitios metálicos, aumentando la densidad electrónica del metal y facilitando la disociación de H_2 . Por otro lado, la fase Ni_2P puede tener asociados grupos P-OH , con una acidez moderada, que favorecen las reacciones de hidrogenación [5,6]. Los efectos geométricos y electrónicos debidos a las presencia de P podrían favorecer la adsorción de AF a través del modo $\eta^2(\text{C,O})$, obteniéndose una alta selectividad a FE [7].

CONCLUSIONES: Se han podido preparar y caracterizar NPs de Ni_2P . Estas fueron usadas como fase activa para la preparación del catalizador $\text{Ni}_2\text{P/SiO}_2$. Dicho sistema resultó activo en la hidrogenación de acetofenona y altamente selectivo hacia la obtención del producto buscado: 1-feniletanol.

AGRADECIMIENTOS: Este trabajo ha sido financiado con los proyectos X633 y X710 (UNLP, Argentina). Los autores agradecen al Dr. J.L. Alessandrini y la Tca. Graciela Valle por los ensayos de DLS y FTIR, respectivamente.

REFERENCIAS: [1] W. Fu, L. Zhang, D. Wu, Q. Yu, T. Tang, T. Tang, Ind. Eng. Chem. Res., 55 (2016) 7085–7095. [2] A. Berenguer, T.M. Sankaranarayanan, G. Gómez, I. Moreno, J. M. Coronado, P. Pizarro, D.P. Serrano, Green Chem., 18 (2016) 1938-1951. [3] Y.Z. Chen, D.L. Peng, D.X. Lin, X.H. Luo; Nanotechnology 18 (2007) 505753-505759. [4] T. Koranyi, Z. Vit, D. Poduval, R. Ryoo, H. Kim and E. Hensen, J. Catal., 253 (2008) 119–131. [5] Y.-K. Lee and S. T. Oyama, J. Catal., 239 (2006) 376–389. [6] S.T. Oyama, X. Wang, Y.-K. Lee, K. Bando and F. G. Requejo, J. Catal., 210 (2002) 207–217. [7] Ch. Chen, H. Chen, W. Cheng, Appl. Catal. A: Gen. 248 (2003) 117-128.

ESTUDIO EXPERIMENTAL Y TEÓRICO DEL MECANISMO DE REACCIÓN DE DOS PASOS PARA LA REACCIÓN DE DESCOMPOSICIÓN DEL FENOL POR EL REACTIVO FENTON

Cristian Valdés^a, Janz-Alzate-Morales^b, Edison Osorio^c, Carlos Navarro-Retamal^b y Jorge Villaseñor^a

^aLaboratorio de Físicoquímica, Instituto de Química de Recursos Naturales, Universidad de Talca

^bCentro de Bioinformática y Simulación Molecular, Facultad de Ingeniería, Universidad de Talca

^cDepartamento de Ciencias Básicas, Fundación Universitaria Luis Amigó, Medellín

Palabras clave: Fenton, Fotodegradación, Fenol

INTRODUCCIÓN: El proceso de descomposición de fenol, en una reacción de Fenton, se describe. El uso de atrapadores de radicales permitió observar que la descomposición de fenol fue influenciado principalmente por la producción de radicales hidroxilo. Se calcularon las energías de activación experimentales y teóricas (EA) para intermedios de oxidación de fenol. De acuerdo con estos Ea, la descomposición de fenol es un mecanismo de reacción en dos etapas mediada predominantemente por los radicales hidroxilo, produciendo un orden rendimiento descomposición dado como hidroquinona > catecol > resorcinol. Además, las trazas de ácidos de reacción derivado se detectaron por HPLC y GS-MS

EXPERIMENTAL: La reacción de descomposición del Fenol se realizó en un reactor Batch de doble camisa y termostatzado por medio de un baño termo regulado utilizando las siguientes temperaturas, 5, 15, 25, 35 Y 45°C. Concentración de fenol 50 ppm y para el Fenton se usó solución tamponada con buffer fosfato a pH 8; H₂O₂ 1 mM, Fe(SO₄)*7H₂O 0.5 g/L. Como atrapadores de radicales OH· se usó alcohol isopropílico (IPA) 250 mM y como atrapadores de radicales superóxido se usó cloroformo (CF) 2mM. La cinética de la reacción fue seguida midiendo la transformación de fenol en el tiempo, por medio de cromatografía líquida HPLC y GC-MS midiendo los intermediarios generados. Se determinó la Energía de Activación por medio de las velocidades iniciales a menos del 10% de conversión según la ecuación de Arrhenius y los cálculos teóricos se realizaron por la teoría de densidad funcional (DFT).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN: La descomposición de fenol, utilizando el peróxido de hidrógeno como agente oxidante, se estudió usando HPLC y cálculos teóricos (DFT). Se encontró que la descomposición aumentó aproximadamente 5 veces en la presencia de Fe (II) en un sistema de Fenton homogénea. En presencia de atrapadores de OH (IPA) la descomposición de fenol disminuye a la mitad. Respecto al uso de CF como atrapador de radicales superóxido no se manifiesta claramente su efecto. Por lo tanto, sugerimos que los radicales hidroxilo, principalmente, llevarían a cabo la descomposición de fenol en las condiciones estudiadas. Por otro lado, la reacción de descomposición de fenol de dos pasos mediada por los radicales OH se describió con éxito por ambos estudios teóricos y experimentales. De acuerdo con nuestro enfoque experimental, hidroquinona fue el derivado producido en mayor cantidad, seguida catecol y finalmente resorcinol. Desde el enfoque teórico, se encontró que el perfil de energía de activación para cada reacción, que estima un modelo continuo de solvatación, mostró la misma tendencia. Por último, a partir de los enfoques teóricos y experimentales, fue posible determinar que durante este mecanismo de reacción de descomposición de fenol, los principales intermediarios fueron

hidroquinona y catecol fueron los principales productos de descomposición, lo que está muy de acuerdo con estudios reportados anteriores.

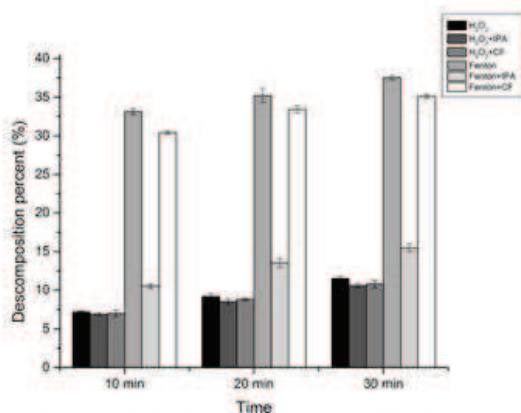


Figure 1. Bars representation of phenol decomposition percentages measured at different times and using several experimental conditions

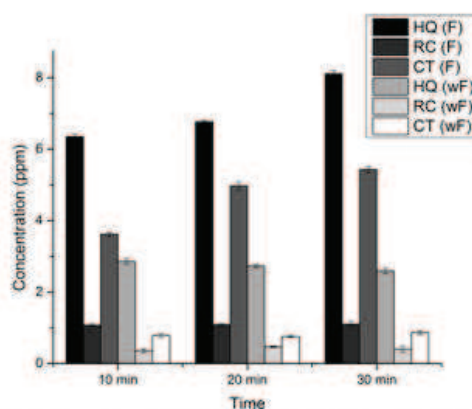
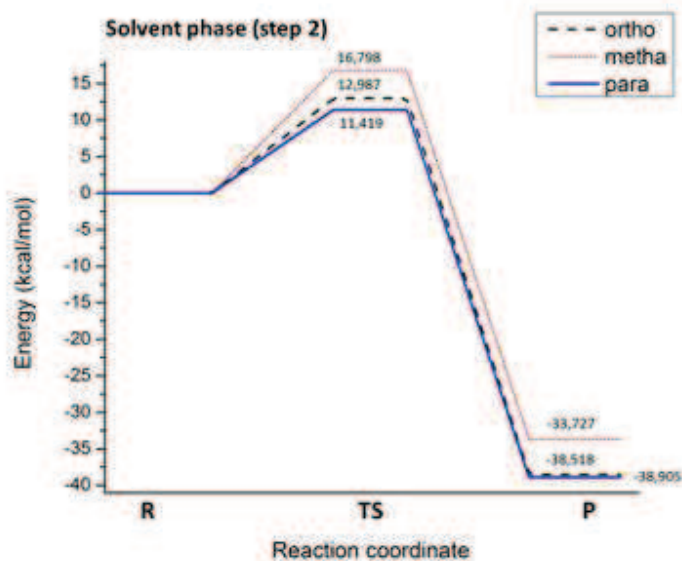


Figure 2. Concentration (in ppm) of intermediates CT, RC and HQ during induced decomposition of phenol. The experiments were carried out in presence (F) and absence (wF) of Fenton process



CONCLUSIÓN: Las figuras anteriores muestran el comportamiento experimental de la degradación del fenol y el tratamiento teórico. De los datos experimentales y teóricos se observa plena concordancia entre los datos de energía de activación experimental y teóricos.

AGRADECIMIENTOS: Programa PIEI-QUIM-BIO de la Universidad de Talca

REFERENCIAS: [1] A. Babuponnusami, K. Muthukumar, Chem. Eng.J. 183 (2012)1

EFFECTO DE IONES LANTANIDOS SOBRE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA, EN OXIDACION DE OLEFINAS UTILIZANDO UNA SERIE ISOESTRUCTURAL DE METAL ORGANIC FRAMEWORKS.

P.Cancino^{a,b}, V. Paredes-García^{b,c}, P. Aguirre^a, D. Aravena^{b,d}, E. Spodine^{a,d}.

^aFacultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas, Universidad de Chile.

^bCentro para el desarrollo de la Nanociencia y Nanotecnología, CEDENNA.

^cDepartamento de Ciencias Químicas, Universidad Andrés Bello.

^dFacultad de Química y Biología, Universidad de Santiago de Chile.

Palabras clave: *Oxidación de olefinas, Catálisis Heterogénea, Metal Organic Framework.*

INTRODUCCIÓN:

La oxidación de olefinas es un campo de investigación de suma importancia para la industria química, ya que permite la obtención de productos de mayor valor agregado desde sustratos que en su mayoría son de muy bajo costo. Los cuales son utilizados para la preparación de perfumes, pegamentos, medicamentos, agroquímicos, entre otros [1].

La obtención de productos oxidados en su mayoría se hace a través de procesos catalíticos. Esto abre un campo importante para la utilización de “metal organic frameworks” (MOFs) como catalizadores heterogéneos por su estabilidad, actividad, y baja solubilidad en medios de reacción orgánicos, lo que permite su reutilización con excelentes resultados[2]. En este trabajo se presenta la utilización de una familia de MOFs, $\{[\text{Cu}_3\text{Ln}_2(\text{oda})_6(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}\}_n$ (Ln^{III} : La, Gd, Yb; odaH_2 :ácido diglicólico), como catalizadores de la oxidación de estireno y ciclohexeno.

EXPERIMENTAL:

La síntesis de los catalizadores $\{[\text{Cu}_3\text{Ln}_2(\text{oda})_6(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}\}_n$ (Ln^{III} : La, Gd, Yb), se llevó a cabo según el método descrito por Baggio y col. [3]. Los catalizadores fueron caracterizados por TGA, P-DRX, análisis elemental, absorción atómica.

El estudio catalítico se llevó a cabo por 24h a 75°C, utilizando ciclohexeno o estireno como sustratos de prueba, tert-butilhidroperóxido (TBHP) como agente oxidante. Se utilizó una relación en moles sustrato:oxidante:catalizador 2400:2400:1. Los productos fueron identificados por GC-MS, y posteriormente cuantificados por cromatografía gaseosa.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN:

Al realizar el estudio catalítico utilizando los catalizadores basados con CuLa, CuGd y CuYb se encontró que el más activo fue el catalizador $\{[\text{Cu}_3\text{Yb}_2(\text{oda})_6(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}\}_n$, el cual alcanza una conversión de estireno de 73% y una conversión de ciclohexeno de 57%. Los productos obtenidos de cada una de las reacciones se presentan en la figura 1, siendo los productos mayoritarios 2-ciclohexenona (58%; a) y 1-fenilacetaldehído (43%; f) en las oxidaciones de ciclohexeno y estireno, respectivamente.

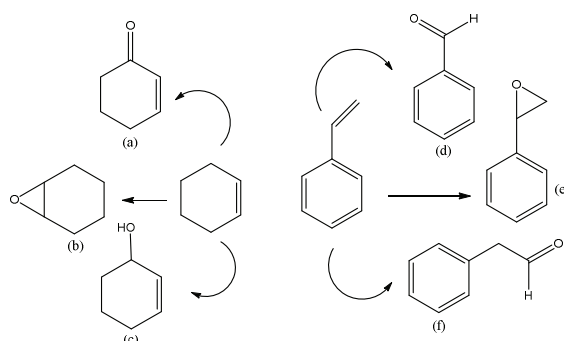


Figura 1. Productos derivados de la oxidación de ciclohexeno o estireno. (a) 2-ciclohexenona, (b) óxido de ciclohexeno, (c) 2-ciclohexenol, (d) benzaldehído, (e) óxido de estireno, (f) 1-fenilacetaldehído.

Los catalizadores heterometálicos basados en Cu^{II} y Ln^{III} fueron más activos que su homólogo de Cu^{II} , como se observa en la figura 2. Esto se puede explicar por un efecto tanto electrónico, como estructural por la presencia de iones lantánidos en la red, cercanos al sitio de Cu^{II} . Esto es respaldado por cálculos de DFT que explican cómo cambia la energía de estabilización del orbital $d_{x^2-y^2}$ vacío perteneciente al ión cúprico, el cual está involucrado directamente en el ciclo catalítico.

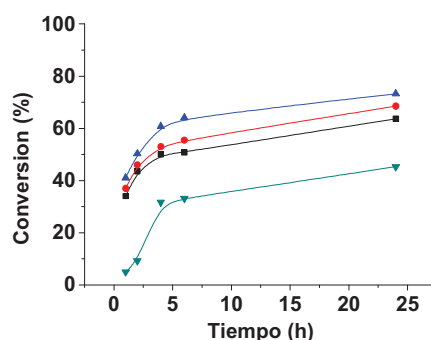


Figura 2. Evolución de la conversión en el tiempo para la oxidación de estireno. CuLaMOF (■); CuGdMOF (●); CuYbMOF (▲); CuMOF (▼).

CONCLUSIONES:

Se estudió una familia de catalizadores, basados en iones Cu^{II} y Ln^{III} (La, Gd, Yb) activos en la oxidación de estireno y ciclohexeno. Además, se logró demostrar con cálculos DFT que un catión secundario, del tipo lantánido (III) en la red modula las propiedades del sitio activo, afectado directamente los resultados del proceso catalítico.

AGRADECIMIENTOS:

Proyecto Anillo ACT 1404 y proyecto Basal CEDENNA FB0807.

REFERENCIAS: [1] H.E.B. Lempers, R.A. Sheldon, Appl. Catal. A., 143 (1996) 137. [2] P. Cancino, A. Vega, A. Santiago-Portillo, S. Navalon, M. Alvaro, P. Aguirre, E. Spodine, H. García, Catal. Sci. Technol. 6 (2016) 37. [3] R. Baggio, M. T. Garland, Y. Moreno, O. Peña, M. Perec, E. Spodine, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 2000, 2061.