

PROGRAMA

Horario	Miércoles 19	Jueves 20	Viernes 21
08:00 - 08:20		R Morales	B Aranda
08:20 - 08:40		E Camú	C Rivera
08:40 - 09:00		K Letelier	R Rojas
09:00 - 09:20		P Araya	R Bassi
09:20 - 09:40		R Portela	D Salinas
09:40 - 10:00		M Romero Saez	S Guerrero
10:00 - 10:15		CAFÉ	CAFÉ
10:15 - 10:35		O Trofymchuck	H Oliva
10:35 - 10:55		R Villanueva	C Matus
10:55 - 11:15		Y Beltrán	K Leiva
11:15 - 11:35		L Delgado	R Dinamarca
11:35 - 11:55		A Sánchez	A Dongil
11:55 - 12:55		PLENARIA 2	PLENARIA 3
13.00 – 14:30		ALMUERZO	CLAUSURA/ ALMUERZO
14:30 - 14:50		D Osorio	
14:50 - 15:10		T Celis	
15:10 - 15:30		R Barton	
15:30 - 15:50		A Mera	
15:50 - 16:00		CAFÉ	
16:00 - 16:20		S Alejandro	
16:20 - 16:40		C Herrera	
16:40 - 17:00		C Valdés	
17:00 - 17:20	Inscripciones	Presentación	
	INAUGURACION	Empresas	
18:00 - 19:00	PLENARIA 1		
19:00 -19:20	M Ávila		
19:20 – 19:40	C Álvarez		
21:00	CENA	CENA	

CONFERENCISTAS INVITADOS

Plenaria 1.

Dra. Carmen Claver. Universitat Rovira i Virgili, Terragona, España.

Estrategias para la Química Sustentable. Catalizadores inmovilizados y nanocatalizadores.

Plenaria 2.

Dra. Andrea Beltramone. Universidad Tecnológica Nacional Córdoba, Córdoba, Argentina.

Mejoramiento de Diesel utilizando catalizadores mesoporosos.

Plenaria 3.

Dr. Pedro Ávila. Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, Madrid, España.

La migración electroforética como herramienta en la preparación y caracterización de catalizadores.

PRESENTADORES EN SALA

Horario	Miércoles 19	Jueves 20	Viernes 21
08:00 - 10:00		Rafael García	Francisco Javier Gil
10:15 - 11:55		Pedro Aguirre	Doris Ruiz
11:55 - 12:55		Gina Pecchi	Sichem Guerrero
14:30 - 15:50		René Rojas	
16:05 - 17:45		Daniela Salinas	
18:00- 19:00	Doris Ruiz		

Miércoles 19 noviembre 2014

17:00 - 17:45	Inscripciones y entrega de material
17:45 - 18:00	Inauguración
18:00 - 19:00	<i>ESTRATEGIAS PARA LA QUÍMICA SUSTENTABLE. CATALIZADORES INMOVILIZADOS Y NANOCATALIZADORES</i> Carmen Claver
19:00 - 19:20	HIDROGENACIÓN DE α -CETOÉSTERES SOBRE 1%Pt(DIOP)/SiO ₂ . EFECTO DE LAS CONDICIONES DE REACCIÓN <u>Mauricio Ávila</u> , Claudio Mella, Patricio Reyes, Doris Ruiz
19:20 - 19:40	CONVERSIÓN DE GUAIACOL SOBRE CATALIZADORES DE Re SOPORTADOS EN Al ₂ O ₃ MODIFICADO CON CeO ₂ <u>Claudia Alvarez</u> , C. Sepúlveda, R. Garcia, JLG. Fierro, N. Escalona
20:30	CENA

Jueves 20 noviembre 2014

08:00 - 08:20	NANOPARTÍCULAS DE Ni-MODIFICADAS COMO CATALIZADORES EN LA REACCION DE HIDROGENACIÓN DE XILOSA <u>Ruddy Morales</u> , Gina Pecchi, Marco Fraga
08:20 - 08:40	ESTUDIO DE LA DESNITROGENACIÓN DE PIRIDINA POR ADSORCIÓN SOBRE Ni(x)/Al ₂ O ₃ <u>Esteban Camú</u> , Cecilia Peralta, Mirza Villarroel, Juan Ojeda, Patricio Baeza
08:40 - 09:00	ESTUDIO CATALÍTICO DE NUEVOS COMPLEJOS DE Ni(II) CONTENIENDO LIGANDOS PNP Y PN <u>Karina Letelier</u> , Catalina Pérez-Zúñiga, Pedro Aguirre, Sergio A Moya
09:00 - 09:20	ACTIVIDAD DE CATALIZADORES Cu-Ce SOPORTADOS EN LA REACCIÓN WATER-GAS SHIFT.EFECTO DE LA ESTRUCTURA CRISTALINA DEL SOPORTE ZrO ₂ <u>Paulo Araya</u> , Gonzalo Aguila, Sichem Guerrero
09:20 - 09:40	HÍBRIDOS DE ARCILLA NATURAL Y TiO ₂ PARA FOTOCATÁLISIS <u>Raquel Portela</u> , Ingrid Jansson, Silvia Suárez, Mirza Villarroel, Benigno Sánchez, Pedro Ávila
09:40 - 10:00	ELIMINACIÓN DE COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES CLORADOS MEDIANTE OXIDACIÓN CATALÍTICA SOBRE Fe-ZEOLITAS <u>Manuel Romero-Sáez</u> , D Divakar, A Aranzabal, JR González-Velasco, JA González-Marcos
10:00 - 10:15	CAFÉ
10:15 - 10:35	EL DESEMPEÑO DE COMPLEJOS METILALIL NIQUEL Y SUS ADUCTOS DE BORO EN LA ACTIVACIÓN DE ETILENO: UNA PERSPECTIVA DE TFD CONCEPTUAL <u>Oleksandra Trofymchuk</u> , Daniela E Ortega, Soledad Gutiérrez-Oliva, René S Rojas, Alejandro Toro-Labbé
10:35 - 10:55	ESTUDIO DEL SISTEMA Co Mo SOPORTADO EN γ-Al ₂ O ₃ , CONFORMADO EN EXTRUIDOS Y MONOLITOS DE SEPIOLITA, PARA LA HDS DE GASOIL <u>Regina Villanueva</u> , Patricio Baeza, Mirza Villarroel, Francisco Gil-Lambías, Pedro Ávila
10:55 - 11:15	INFLUENCIA DE LA SUSTITUCIÓN DE LANTANO POR CERIO EN LA ACTIVIDAD PARA EL REFORMADO SECO DE METANO <u>Yayne Beltrán</u> , Ruddy Morales, Gina Pecchi, Romel Jiménez
11:15 - 11:35	HIDROGENÓLISIS DE GLICEROL SOBRE CATALIZADORES DE Cu/SiO ₂ . <u>Luna Delgado</u> , Karen Cruces, Catherine Sepúlveda, Néstor Escalona, Rafael García
11:35 - 11:55	EFFECTO DE LA ADICIÓN DE P(C ₆ H ₅) ₃ Y Na ₃ (C ₆ H ₅ O ₇) EN LA SÍNTESIS DE NANO PARTÍCULAS DE Pd COMO CATALIZADORES DE HIDROGENACIÓN <u>Ariel Sánchez</u> , J Luis García Fierro, Patricio Reyes, Doris Ruiz
11:55 - 12:55	MEJORAMIENTO DE DIESEL UTILIZANDO CATALIZADORES MESOPOROSOS Andrea Beltramone
13.00 – 14:30	ALMUERZO
14:30 - 14:50	SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE ADUCTOS BISAMIDÍNICOS CON ÁCIDOS DE LEWIS Y SU UTILIZACIÓN EN LA ACTIVACIÓN CATALÍTICA DE CO <u>Danay Osorio Meléndez</u> , Alexandra Becerra Agudelo, René Rojas Guerrero

14:50 - 15:10	CATALIZADORES HETEROGÉNEOS SOPORTADOS PARA LA PRODUCCIÓN DE BIODIESEL. EFECTO DEL TIPO DE METAL ALCALINO, TEMPERATURA DE CALCINACIÓN, Y DEL TIPO DE SOPORTE <u>Tania Celis</u> , Giuseppe Baeza, Gonzalo Aguila, Paulo Araya, Sichem Guerrero
15:10 - 15:30	THE EFFECT OF NICKEL LOADING ON THE HYDRODEOXYGENATION OF GUAIACOL, CATALYZED BY NI/HZSM-5 SYNTHESIZED BY DEPOSITION-PRECIPITATION <u>Ryan Barton</u> , Nestor Escalona, Rafael García, Marion Carrier, Cristina Segura, Steven Peretti
15:30 - 15:50	MICROESFERAS DE BiOI PARA LA DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DE ÁCIDOS HIDROXIBENZOICOS <u>Adriana Mera</u> , David Contreras, Hector D Mansilla
15:50 - 16:05	CAFÉ
16:00- 16:20	MODELACIÓN DE LA ADSORCIÓN DE TOLUENO SOBRE ZEOLITA: EFECTO DE LA COMPOSICIÓN DE LOS CATIONES DE COMPENSACIÓN <u>Serguei Alejandro</u> , Héctor Valdés, Marie-Helene Manero, Claudio A Zaror
16:20 - 16:40	ADSORCIÓN DE CO ₂ (g) EN CARBONES ACTIVADOS: EFECTO DE LOS GRUPOS FUNCIONALES SUPERFICIALES <u>Carla Herrera</u> , Rafael García, Catherine Sepúlveda, Néstor Escalona
16:40 - 17:00	EFECTO DE LOS RADICALES EN LA DESCOMPOSICIÓN DE FENOL EN PRESENCIA DE H ₂ O ₂ Y ÓXIDO DE MANGANESO <u>Cristian Valdés</u> , Carlos Navarro, Claudia Campos, Jorge Villaseñor
20:30	CENA

Viernes 21 noviembre 2014

08:00 - 08:20	NUEVOS COMPUESTOS DE Pd(II) CONTENIENDO LIGANDOS P ^{AN} Y SU USO EN AMINOCARBONILACIÓN DE ARILHALUROS <u>Braulio Aranda</u> , Pedro Aguirre
08:20 - 08:40	HIDROGENACIÓN SELECTIVA DE p-CLORONITROBENCENO CON CATALIZADORES DE Pd SOPORTADO SOBRE MATERIALES DE CARBONO <u>Camila Rivera</u> , AB Dongil, D Ruiz, JLG Fierro, P Reyes
08:40 - 09:00	ACTIVACIÓN REMOTA DE COMPLEJOS DE NÍQUEL CON ÁCIDOS DE LEWIS, USO EN POLIMERIZACIÓN DE ETILENO <u>René Rojas</u> , Oleksandra Trofymchu, Manuel Escobar
09:00 - 09:20	EFFECTO DEL SOPORTE EN CATALIZADORES DE RENIO EN LA HIDRODENITROGENACIÓN DE QUINOLINA <u>Romina Bassi</u> , Mirza Villarroel, Néstor Escalona, José Luis García Fierro, Catalina Pérez, Patricio Baeza
09:20 - 09:40	EFFECTO DEL CONTENIDO DE POTASIO Y NATURALEZA DEL SOPORTE EN LA REACCION DE COMBUSTIÓN DE NEGRO DE HUMO <u>Daniela Salinas</u> , Gina Pecchi, Ximena García
09:40 - 10:00	ADSORCION DE OXIDO NITRICO EN CATALIZADORES DE M/Cu/(Y, Gd, Li)CeO ₂ (M=Na, K, Rb, Li) <u>Sichem Guerrero</u> , Gonzalo Águila, Paulo Araya
10:00 - 10:15	CAFE
10:15 - 10:35	EFFECTO DEL METAL EN LA HIDROGENACIÓN DE CETOPANTOLACTONA SOBRE NANOPARTÍCULAS EN SiO ₂ <u>Héctor Oliva</u> , Ariel Sánchez, Mauricio Ávila, Claudio Mella, Doris Ruiz
10:35 - 10:55	ESTUDIO DE LA ELIMINACIÓN DE 4 – NITROFENOL EN MATRIZ ACUOSA, MEDIANTE ADSORCIÓN SOBRE CARBON ACTIVO <u>Camila Matus</u> , Esteban Camú, Mirza Villarroel, Juan Ojeda, Patricio Baeza
10:55 - 11:15	EFFECTO INHIBITORIO DE MOLECUAS REPRESENTATIVAS DEL BIO-OIL EN LA CONVERSION DEL 2-METOXIFENOL SOBRE EL CATALIZADOR ReOx/SiO ₂ <u>Katherine Leiva</u> , Catherine Sepulveda, Rafael García, Nestor Escalona
11:15 - 11:35	MANGANITAS DE LANTANO SUSTITUIDAS EN EL SITIO B PARA SER UTILIZADAS COMO CATALIZADORES EN LA REACCION DE COMBUSTIÓN DEL DIMETIL ÉTER <u>Robinson Dinamarca</u> , Eduardo J Delgado, Octavio Peña, Gina Pecchi
11:35 - 11:55	SÍNTESIS DE NANOCOMPOSITES Ni/CeO ₂ /grafeno: ESTUDIO COMPORTAMIENTO CATALÍTICO EN LA REACCIÓN DESPLAZAMIENTO DE GAS DE AGUA <u>Ana Belen Dongil</u> , L Pastor-Pérez, A Sepúlveda-Escribano, P Reyes
11:55 - 12:55	LA MIGRACIÓN ELECTROFORÉTICA COMO HERRAMIENTA EN LA PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES. Pedro Avila
13:00 – 13:15	Clausura
13:15 – 14:30	ALMUERZO

ELIMINACIÓN DE COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES CLORADOS MEDIANTE OXIDACIÓN CATALÍTICA SOBRE Fe-ZEOLITAS

Manuel Romero-Sáez^a, D. Divakar^b, A. Aranzabal^b, J.R. González-Velasco^b,
J.A. González-Marcos^b.

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

^bGrupo “Tecnologías Químicas para la Sostenibilidad Ambiental”, Dpto. Ingeniería Química, Facultad de Ciencia y Tecnología, Universidad del País Vasco/EHU, Leioa, España, C.P. 48940.

Email: manuel.romero@ing.uchile.cl

Palabras claves: Tricloroetileno, oxidación, Fe-zeolitas.

INTRODUCCIÓN

Los compuestos orgánicos volátiles clorados (COV-Cl), como el tricloroetileno (TCE), son ampliamente usados en la industria, y sus riesgos medioambientales hacen necesaria su eliminación. La oxidación catalítica empleando zeolitas se presenta como una de las tecnologías más efectivas para su destrucción. Las Fe-zeolitas son catalizadores muy empleados en diferentes procesos como SCR o SCO [1], sin embargo, no han sido usadas en la oxidación de COV-Cl. Un trabajo previo realizado en el grupo de investigación TQSA ha mostrado un gran potencial de estos catalizadores en la oxidación de TCE [2].

EXPERIMENTAL

Para este estudio se ha incorporado Fe a dos zeolitas diferentes [ZSM-5 (Si/Al=50) y BETA Si/Al=25)] mediante intercambio iónico durante 24 horas, empleando $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ como precursor. Posteriormente las muestras se calcinaron a 650 °C durante 4 h. La carga teórica de hierro fue del 2%. Mediante ICP-AES y AAS se confirmó que las cargas efectivas fueron 1.88 y 1.94% para Fe-ZSM-5 y Fe-BETA respectivamente. La oxidación catalítica de TCE se llevó a cabo en un reactor de lecho fijo a presión atmosférica. El tiempo de reacción fue de 980 minutos, con una temperatura de 500 °C, una carga de catalizador de 0,425 g (0,3-0,5 mm), un caudal de aire de 450 cm³ min⁻¹ y una velocidad espacial de 27.000 h⁻¹. Los gases a la salida del reactor fueron analizados con un cromatógrafo de gases en línea.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Ambas Fe-zeolitas han mostrado mayor actividad que las respectivas formas protónicas (Fig. 1A), tanto a tiempos iniciales como a lo largo del tiempo de reacción. Adicionalmente, tras 980 min de reacción la pérdida de actividad que sufren las Fe-zeolitas es mucho menor a la mostrada por las correspondientes H-zeolitas, incluso en condiciones de reacción más severas. En la Fig. 1B se muestran los espectros EPR de la zeolita Fe-BETA fresca y sometida a reacción. Tanto en estos espectros como en los de la zeolita Fe-ZSM-5 se observan señales a valores de g' de 2,03, 4,3 y 6,3, características de catalizadores con Fe^{3+} . Las señales a valores de g' mayores a 3 se deben a iones de Fe aislados con diferente coordinación, y no se han visto afectadas por la reacción. En cambio, la señal más intensa, a $g' \approx 2,03$, ha visto disminuida su intensidad tras la oxidación de TCE. Esta señal se puede deber a los tres tipos de especies de Fe posibles, iones aislados, clústeres o pequeñas nanopartículas de Fe_2O_3 . Mediante el análisis EPR a -253 °C de los catalizadores frescos se ha podido descartar que esta señal se deba a iones de Fe aislados.

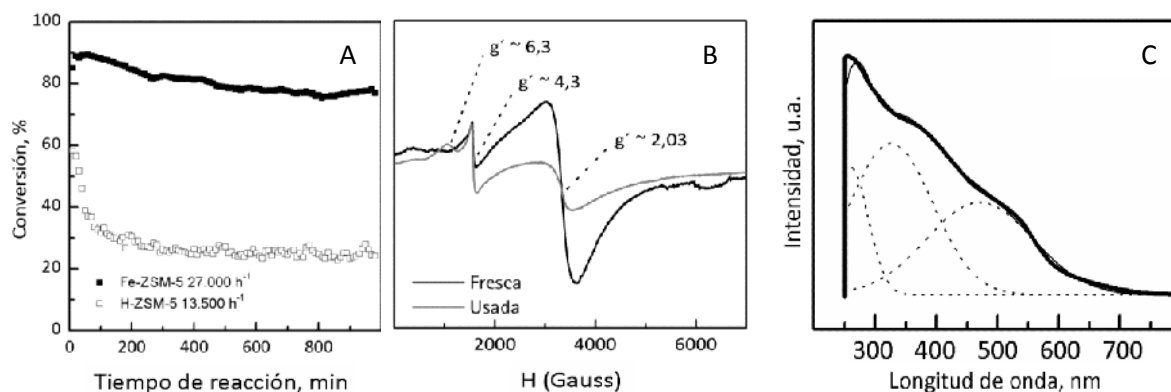


Figura 1. **A** - Conversión de TCE con el tiempo de reacción sobre Fe-ZSM-5 (27.000 h⁻¹) y H-ZSM-5 (13.500 h⁻¹); **B** - Espectros EPR de la zeolita Fe-BETA fresca y desactivada. **C** - Espectro DR UV-Vis de la zeolita Fe-ZSM-5 fresca.

Los análisis DR UV-Vis (Fig. 1C) de las zeolitas han mostrado tres bandas diferentes en torno a 240 nm (debida a iones aislados), 350 nm (clústeres de Fe³⁺) y 500 nm (nanopartículas de Fe₂O₃). Tras la reacción de oxidación de TCE la banda centrada en 500 nm ha visto disminuida su intensidad. Este descenso es en relación a las otras dos señales, por lo que mediante esta técnica no se puede descartar que éstos también hayan tomado parte en la reacción. Sin embargo, como se ha visto anteriormente, mediante EPR se ha observado que los iones aislados no se ven afectados durante la oxidación de TCE. Por tanto, mediante la caracterización realizada por ambas técnicas se ha determinado que la especie de Fe³⁺ activa en la oxidación de TCE son las nanopartículas de Fe₂O₃. Por último, el análisis por XPS de las zeolitas frescas y usadas ha mostrado la formación de FeCl₃ tras la oxidación del COV-Cl, lo que contribuye a la desactivación de estos catalizadores.

CONCLUSIONES

Las Fe-zeolitas han mostrado mejores resultados en la oxidación de TCE tanto en la actividad como en la estabilidad con el tiempo de reacción que las respectivas formas protónicas. La caracterización de las Fe-zeolitas frescas y usadas mediante EPR y DR UV-Vis ha permitido determinar que las especies de hierro activas en la oxidación del TCE son las nanopartículas de Fe₂O₃, y que los iones aislados y clústeres de óxido de hierro no toman parte en la reacción. Una de las causas de desactivación de las Fe-zeolitas en esta reacción es la formación de FeCl₃.

AGRADECIMIENTOS Al Ministerio de Educación y Ciencia de España (Proyecto CTQ2008-03551 y BES-2006-13729) y a CONICYT Proyecto Postdoctorado 3140536

REFERENCIAS

- [1] G. Qi, J.E. Gatt, R.T. Yang, J. Catal., 226 (2004) 120-128.
- [2] D. Divakar, M. Romero-Sáez, B. Pereda-Ayo, A. Aranzabal, J.A. González-Marcos, J.R. González-Velasco, Catal. Today, 176 (2011) 357-360.

EL DESEMPEÑO DE COMPLEJOS METILALIL NIQUEL Y SUS ADUCTOS DE BORO EN LA ACTIVACIÓN DE ETILENO: UNA PERSPECTIVA DE TFD CONCEPTUAL

Oleksandra S. Trofymchuk,¹ Daniela E. Ortega,² Soledad Gutiérrez-Oliva,² René S. Rojas,^{1*} y Alejandro Toro-Labbé^{2*}

Núcleo Milenio Chemical Processes and Catalysis (CPC),

¹Laboratorio de Química Inorgánica, ²Laboratorio de Química Teórica Computacional (QTC), Facultad de Química, Pontificia Universidad Católica de Chile, Casilla 306, Santiago-22, Chile

Palabras claves: *activación, descriptor de reactividad, etileno*

INTRODUCCIÓN

La Teoría de Funcionales de la Densidad [1] proporciona una base conceptual rigurosa (TFD conceptual) para la descripción de la distribución electrónica de un sistema químico en términos de descriptores globales y locales de reactividad. El punto de partida es la energía expresada en función de N , número total de electrones, y $\nu(\mathbf{r})$, potencial externo: $E[\rho(\mathbf{r})] \equiv E[N, \nu(\mathbf{r})]$. Los derivados de $E[N, \nu(\mathbf{r})]$ con respecto a N y $\nu(\mathbf{r})$ producen un conjunto de descriptores globales y locales que cuantifican la reactividad global y la selectividad de sitios específicos. En este trabajo, los descriptores globales y locales de reactividad y selectividad química de la TFD conceptual se utilizan para explicar las diferencias en la reactividad hacia etileno de complejos metilalil níquel [2] (Esquema 1) y sus aductos con $B(C_6F_5)_3$. Se muestra que el potencial químico, dureza, electrofilia y las superficies de potencial electrostático molecular (MEP) pueden describir bastante bien la reactividad y selectividad de estos sistemas organometálicos hacia etileno. Bajo este marco teórico, se determinó porque los complejos de níquel solos son inactivos en la polimerización de etileno, mientras que sus aductos de boro pueden activarlo, en acuerdo a la observación experimental. [2]

EXPERIMENTAL

Todos los cálculos se han realizado utilizando el paquete computacional Gaussian 09. [3] La geometría de cada molécula se optimizó utilizando el funcional híbrido B3LYP y el conjunto base 6-31G (d, p) para átomos no metálicos, Ni se describió utilizando pseudo-potencial LANL2DZ. [4] Orbitales moleculares y potencial electrostático molecular, fueron mostrados utilizando Gauss View 05; las densidades fueron generadas y manipuladas usando las utilidades Cubegen y Cubman.

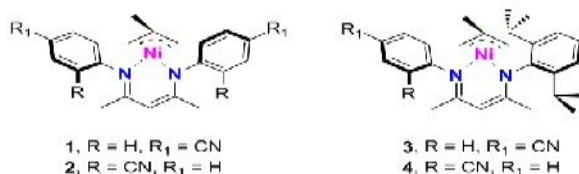
RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El potencial químico, dureza e índice de electrofilia de los complejos **1-4** y sus aductos de tris(pentafluorofenil)boro (Esquema 1), se calcularon con el objetivo de elucidar la reactividad global de estos sistemas y su especificidad hacia el etileno. Por otro lado, la selectividad local se caracterizó a través del cálculo de potenciales electrostáticos y las cargas atómicas sobre específicos átomos reactivos. Los resultados demostraron que los complejos de níquel **1-4** solos, son inactivos en la polimerización de etileno, mientras que sus aductos de boro pueden activarlo. El potencial químico, dureza, electrofilia y MEP indican que la formación de aductos favorece la polimerización hacia etileno (Tabla 1), confirmando que los aductos de boro pueden iniciar la reacción de polimerización a través

de procesos de transferencia de electrones en las que el etileno actúa como donante de electrones. Los efectos electrónicos y estéricos producidos por $B(C_6F_5)_3$ coordinado al grupo ciano en posición *orto* o *para* del anillo aromático son significativas en el rendimiento de estos catalizadores.

Complejo	μ (kcal·mol ⁻¹)	η (kcal·mol ⁻¹)	ω (kcal·mol ⁻¹)
Etileno	-78.45	89.39	34.43
1	-83.08	45.76	75.42
1/B(C₆F₅)₃	-110.71	37.27	164.43
2	-79.78	42.73	74.48
2/B(C₆F₅)₃	-106.11	36.15	155.73
3	-76.27	44.52	65.33
3/B(C₆F₅)₃	-98.00	33.76	142.24
4	-76.20	41.10	70.64
4/B(C₆F₅)₃	-98.86	31.40	155.63

Tabla 1. Potencial químico, dureza y índice de electrofilia para el etileno, los complejos **1-4** y los aductos **1/B(C₆F₅)₃-4/B(C₆F₅)₃.**



Esquema 1. Complejos **1-4**

CONCLUSIONES

Basándose en las tendencias observadas en los resultados teóricos y experimentales, puede ser posible predecir las influencias de otros ácidos de Lewis sobre la reactividad de una especie de aducto, esto ayuda a optimizar los recursos y limitar el número de experimentos a realizar. Los cálculos basados en TFD conceptual, demostraron que la reactividad de estos complejos de níquel son incapaces de activarse frente a etileno, ya que actúan como bases de Lewis en frente de etileno que es también una base de Lewis (dador de electrones). Al adicionar una molécula de boro ($B(C_6F_5)_3$) su reactividad cambia dramáticamente, convirtiendo a estos complejos en aductos de ácidos de Lewis haciéndolos activos hacia etileno, en acuerdo con los resultados experimentales.

AGRADECIMIENTOS ICM No 120082 y FONDECYT proyectos 1130077-1141098-1130072. O.S.T. y D.E.O agradecen a VRI de Pontificia Universidad Católica de Chile y beca CONICYT.

REFERENCIAS

- [1] Parr, R. G.; Yang, W. *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*; Oxford University Press: New York, **1989**.
- [2] Trofymchuk, O. S.; Gutsulyak, D. V.; Quintero, C.; Parvez, M.; Daniliuc, C. G.; Piers, W. E.; Rojas, R. G. *Organometallics* **2013**, 32 (24), 7323-7333.
- [3] *Gaussian 09, Revision B.01*, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2010**.
- [4] Chiodo, S.; Russo, N.; Sicilia, E. *J. Chem. Phys.* **2006**, 125, 10- 104107.

ESTUDIO DEL SISTEMA Co Mo SOPORTADO EN γ -Al₂O₃, CONFORMADO EN EXTRUIDOS Y MONOLITOS DE SEPIOLITA, PARA LA HDS DE GASOIL

Regina Villanueva^b, Patricio Baeza^a, Mirza Villarroel^b, Francisco Gil-Lambías^b,
Pedro Ávila^c

^aPontificia Universidad Católica de Valparaíso, Valparaíso, Chile, Casilla 4059.

^bUniversidad de Santiago de Chile, Facultad de Química y Biología, Santiago, Chile, Casilla 40.

^cInstituto de Catálisis y Petroleoquímica, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Madrid, España.

Palabras claves: Sinergismo, Hidrodesulfuración, Sepiolita.

INTRODUCCIÓN

Los catalizadores en base a sulfuros de metales de transición (TMS), con la composición Co(Ni)-Mo(W)/ γ -Al₂O₃, han sido ampliamente usados en HT de petróleo [1]; en éstos la actividad del MoS₂ es promovida por Co (o Ni), efecto que ha sido explicado mediante distintos modelos. De entre ellos destacan el de la fase Co-Mo-S [2], y el de Control Remoto [3]. En nuestro laboratorio, se ha estudiado el sinergismo en HDS y HDN de lechos apilados en los cuales la presencia de un lecho separador impide la formación de fases mixtas, tipo Co-Mo-S [4,5], y se han estudiado diversas variables que afectan al sinergismo. Para asemejar aún más los resultados de lechos apilados con los de los catalizadores comerciales, se estudió el sinergismo entre Co y Mo en catalizadores preparados por co-impregnación y por impregnación en superficies separadas.

EXPERIMENTAL

Las muestras monometálicas de Co y Mo fueron preparadas por impregnación en exceso de solvente [6] y el catalizador bimetalico se preparó por co-impregnación. Los extruidos y monolitos en base a sepiolita se prepararon por extrusión de micro-partículas (50-100 μ m) de los catalizadores preparados. La reacción se realizó en un reactor de flujo continuo y las condiciones seleccionadas son similares a las industriales [6].

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las muestras estudiadas en formas de monolitos y extruidos fueron: (a) [MgSiO₃: γ -Al₂O₃]; (b) [MgSiO₃:Co(4)/ γ -Al₂O₃: γ -Al₂O₃]; (c) [MgSiO₃: Mo(14)/ γ -Al₂O₃: γ -Al₂O₃]; (d) [MgSiO₃:Co(4)/ γ -Al₂O₃/Mo(14)/ γ -Al₂O₃]; y, (e) [MgSiO₃:Co(4)-Mo(14)/ γ -Al₂O₃: γ -Al₂O₃].

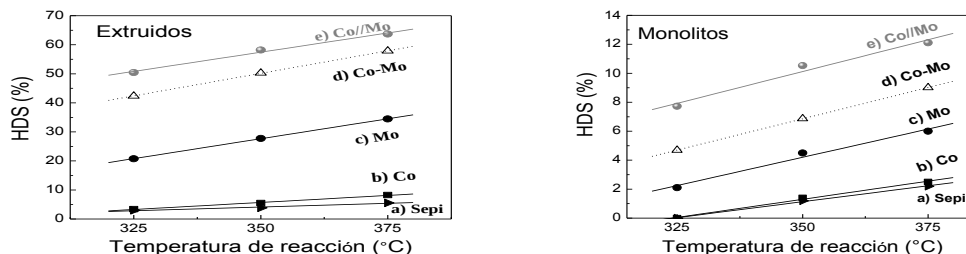


Figura 1: Actividad catalítica HDS (%) de extruidos y monolitos: [Sepi] (a), [Co] (b), [Mo] (c), [Co-Mo] (d) y [Co//Mo] (e).

En la Figura 1 se observa que las muestras que sólo contienen el soporte [sepi], y cobalto [Co], poseen una baja actividad. Para ambos sistemas, se aprecia un efecto sinérgico entre

el CoS_x y el MoS_2 a todas las temperaturas de reacción, y se aprecia que las muestras $[\text{Co//Mo}](e)$, son más activas que su homólogas bimetalicas $[\text{Co-Mo}](d)$.

La Figura 2 muestra los mapas de concentración en los monolitos $[\text{Co//Mo}]$ y $[\text{Co-Mo}]$, obtenidos por EPMA. En ambos monolitos la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y la sepiolita se encuentran ubicadas en zonas diferenciadas, lo que sugiere que ambos sulfuros están separados por fibras de sepiolita que rodean las micropartículas de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Por otro lado, los mapas de concentración de la muestra $[\text{Co-Mo}]$ muestran que el Co y Mo se encuentran asociados a las mismas partículas de alúmina, lo que permite considerar que ambos metales conforman un catalizador bimetalico en las mismas partículas de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Sin embargo la señal de Co es más intensa que la de Mo, a pesar de su menor contenido, debido probablemente a la superposición de las partículas de CoS_x sobre las de MoS_2 . Por el contrario, en el sistema $[\text{Co//Mo}]$, las señales aparecen en partículas de alúmina diferentes, reforzando la hipótesis de que el Co y el Mo no forman una fase mixta.

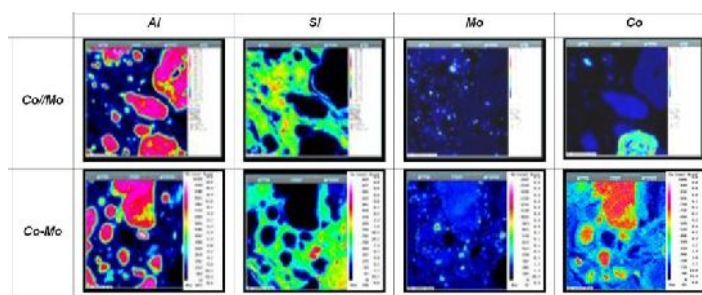


Figura 2: Mapas de concentración en los monolitos, $[\text{Co//Mo, ISS}]$ y $[\text{Co-Mo, CI}]$.

CONCLUSIONES

La actividad catalítica y el sinergismo del par Co Mo soportado en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, en la HDS de gasoil en condiciones experimentales similares a las industriales, son mayores al impregnar el cobalto y el molibdeno en superficies separadas de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ que al co-impregnarlos, tanto en extruidos como en monolitos. Ésto es atribuido a que la superposición del cobalto sobre el molibdeno, que ocurre únicamente si ambos metales son co-impregnados en las mismas partículas de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (catalizador bimetalico) provoca un menor efecto sinérgico.

AGRADECIMIENTOS Proyecto FONDECYT Postdoctorado 3140098 y Proyecto FONDECYT 1130749.

REFERENCIAS

- [1] A. Stanislaus, A. Marafi, M. S. Rana, Catal. Today, 153 (2010) 1-68.
- [2] H. Topsøe, B. S. Clausen, F. E. Massoth, Catalysis, Science and Technology. (Springer, 1996), Vol 11.
- [3] B. Delmon, G. F. Froment, Catal. Rev. 38 (1996) 69-.
- [4] J. Ojeda, N. Escalona, P. Baeza, M. Escudey, F. J. Gil-Llambías, Chem. Commun., 13 (2003) 1608-1609.
- [5] F. Valdevenito, R. García, N. Escalona, F.J. Gil-Llambias, S.B. Rasmussen, A. López-Agudo, Catal. Comm., 11 (2010) 1154-1156.
- [6] A. Méndez, M. Villarroel, E. Camú, F. J. Gil-Lambías, P. Avila, P. Baeza, J. Chil. Chem. Soc. 58 (2013) 2067-2070.

INFLUENCIA DE LA SUSTITUCIÓN DE LANTANO POR CERIO EN LA ACTIVIDAD PARA EL REFORMADO SECO DE METANO

Yayne Beltrán^a, Ruddy Morales^a, Gina Pecchi^{a*}, Romel Jiménez^b

^a Departamento de Físico-Química, Facultad de Ciencias Químicas, ^b Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería, Universidad de Concepción, Concepción, Chile

* gpecchi@udec.cl

Palabras claves: *Reformado seco de metano; níquel; cerio; actividad.*

INTRODUCCIÓN

El reformado seco de metano (RSM) es una atractiva opción para mitigar gases de efecto invernadero (CO₂ y CH₄). El principal inconveniente para su implementación industrial es la inexistencia de catalizadores comerciales resistentes al depósito de carbono. Entre los catalizadores más estudiados están los basados en metales nobles, Ni y Co sobre Al₂O₃, CeO₂, La₂O₃, ZrO₂, teniendo como máximo inconveniente el elevado costo y menor disponibilidad de los metales pesados [1,2]. Los catalizadores promovidos con Ce han captado una atención creciente por su alta capacidad de almacenamiento de O₂ y la movilidad de especies causada por las vacancias de O₂ en la interfase metal-CeO reducida [3]. La reacción de RSM es sensible a la estructura [4], siendo necesario controlar la morfología y tamaño de las partículas metálicas. Varios autores han propuesto la elaboración de sistema de Ni altamente disperso [1], que se puede preparar a partir de la reducción de perovskitas de Ni, en que la sustitución parcial de uno de los sitios puede mejorar la estabilidad estructural y comportamiento catalítico [3]. El objetivo de este estudio es preparar nanopartículas de Ni a partir de perovskitas de Lantano parcialmente sustituidas con Ce para ser utilizadas como catalizadores en la reacción de RSM.

EXPERIMENTAL

Se prepararon óxidos mixtos de fórmula La_{1-x}Ce_xAl_{0,18}Ni_{0,82}O₃ (x=0.0, 0.1, 0.5, 0.7), que corresponde a un 20% en masa de Ni, por el método de auto-combustión con nitratos metálicos y glicina [5]. La calcinación se realizó a 700°C (1°C/min) por 5 h. Los sólidos fueron caracterizados por adsorción de N₂ a 77K, difracción de rayos X (DRX), espectroscopía de absorción atómica (AAS) y reducción térmica programada con H₂ (TPR). Los ensayos catalíticos de RSM se realizaron en un reactor de lecho fijo de 8mm de diámetro interno. Se colocaron sobre una frita de cuarzo 50 mg del catalizador (dp 104–180 µm), previamente reducido in situ con H₂ a 700°C por 2h y purgado en He. Dos termocuplas tipo K controlan y miden la temperatura en el horno y el reactor. Los ensayos catalíticos isotérmicos se realizan entre 500 y 700°C.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Fig. 1 muestra que la conversión de CH₄ aumenta a medida que aumenta el contenido de Ce hasta un determinado límite, estableciéndose el siguiente orden Ni-La-0.7Ce ≤ Ni-La-0.5Ce > Ni-La-0.1Ce > Ni-La-0.0Ce. Este resultado muestra un efecto positivo del contenido de Ce en la actividad catalítica, ya que una pequeña sustitución de La por Ce (Ni-La-0.1 Ce) mejora considerablemente la actividad catalítica [3]. A mayor contenido de Ce la conversión de CH₄ continúa aumentando (Ni-La-0.5Ce). Un posterior aumento del contenido de Ce (Ni-La-0.7Ce) ya no tiene efecto en la actividad catalítica. Los resultados

de DRX (Figura 2) de los materiales calcinados muestran que la estructura tipo perovskita se obtiene solamente para los contenidos de 0.0 y 0.1 Ce. Para mayores contenidos, los picos de difracción corresponden a una mezcla de óxidos dobles de $\text{La}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$. Los resultados de adsorción se suman en la tabla inserta en la Figura 1. Los análisis realizados de AAS (Tabla 1) confirman que las muestras preparadas contienen alrededor 20% de Ni. Los perfiles de TPR mostraron dos picos correspondientes a la reducción del Ni

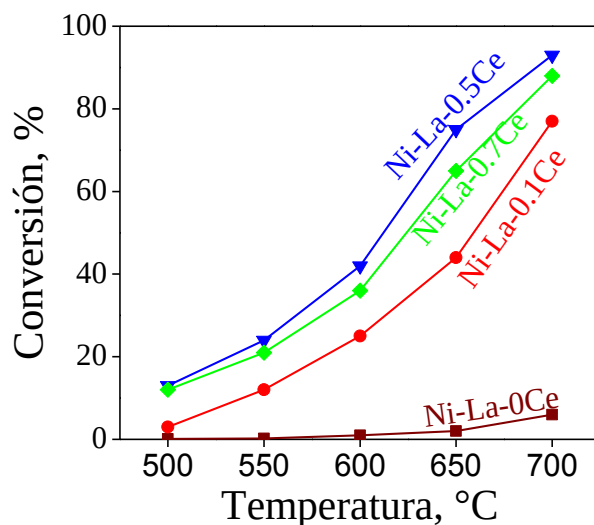


Fig. 1. Conversión de CH_4 . Tabla insertada:
 S_{BET} de las muestras. $\text{SV} = 1.2 \cdot 10^5 \text{ mL/h} \cdot \text{g}_{\text{cat}}$.

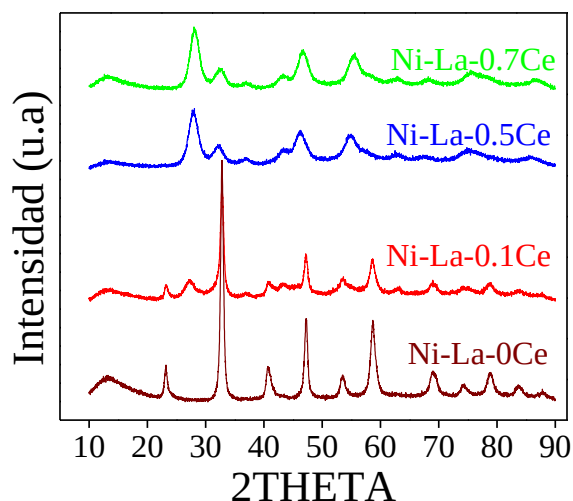


Fig. 2. Difracción de rayos X de las muestras reducidas a 700°C .

Tabla 1. Resultados de AAS y TPR

Muestras	%Ni	Consumo H_2 , micromol/ g_{cat}
Ni-La-0Ce	19	11
Ni-La-0.1Ce	21	10
Ni-La-0.5Ce	18	7
Ni-La-0.7Ce	20	8

Estos resultados indican un estancamiento y posterior disminución de la conversión de CH_4 con el aumento del contenido de Ce, lo que sugiere que para altos contenido de Ce ($x=0.7$) el Ni queda dentro de la estructura del CeO_2 , por lo que todo el Ni presente en el sólido no participa en la reacción.

CONCLUSIONES

La sustitución del La por Ce favorece la actividad catalítica en el RSM, siempre que se logre mantener la estructura tipo perovskita, habiendo un efecto positivo, aumentando la conversión hasta un 92%, lo que se relaciona con el incremento en la S_{BET} .

AGRADECIMIENTOS FONDECYT 1101005, FONDECYT 1130005 y Beca CONICYT 63130030

REFERENCIAS

- [1] R. Pereñíguez, V. González-DelaCruz, J. Holgado, Applied Catalysis B: Environmental 93(2010)346-353.
- [2] M. Barroso-Quiroga, A.E. Castro-Luna, International Journal of Hydrogen Energy 35(2010)6052-6056.
- [3] Y.-J. Su, K.-L. Pan, M.-B. Chang, International Journal of Hydrogen Energy 39 (2014) 4917-4925.
- [4] M.R. Goldwasser, M.E. Rivas, E. Pietri, M.J. Pérez-Zurita, Applied Catalysis A: General 255(2003)45-57.
- [5] L.A. Chick, L.R. Pederson, G.D. Maupin, J.L. Bates, L.E. Thomas, Materials Letters 10 (1990) 6-12.

HIDROGENÓLISIS DE GLICEROL SOBRE CATALIZADORES DE Cu/SiO₂.

Luna Delgado^a, Karen Cruces, Néstor Escalona, Rafael García, Catherine Sepúlveda.

^aUniversidad de Concepción, Facultad de Ciencias Químicas, Departamento de Físicoquímica.

Palabras claves: *Glicerol, Hidrogenólisis, Cu/SiO₂.*

INTRODUCCIÓN

Actualmente el combustible que cubre la demanda energética de países desarrollados es el petróleo. Este recurso fósil es una materia prima que se ha vuelto indispensable para el ser humano, no sólo por su utilización como combustible, sino que además es la fuente de producción de productos químicos que son la base para la fabricación de lubricantes y cosméticos. Sin embargo, este combustible sufre día a día un alza en su precio, debido a la fuerte demanda y a su inminente agotamiento. Otras problemáticas en torno al petróleo son la fuerte contaminación que producen sus emisiones y los derrames en nuestro medio ambiente. En los últimos años el desarrollo y estudio de los biocombustibles ha sido de gran interés, siendo uno de ellos el biodiesel, producido a partir de una transesterificación de biomasa vegetal que da como subproducto glicerol en grandes cantidades. Se ha encontrado que el glicerol es una fuente para la producción de distintos compuestos de mayor valor agregado al someterlo a distintos procesos. Uno de los procesos es la hidrogenólisis catalítica de glicerol para formar 1,2 y 1,3- propanodiol (PDO), compuestos de alta importancia en la industria. Catalizadores basados en Cu se han estudiado ampliamente en la hidrogenólisis del glicerol con una alta selectividad al 1,2-PDO [1]. En general, el cobre presenta una alta actividad en la hidrogenación y deshidrogenación de enlaces C-O con una baja actividad en el rompimiento de enlaces C-C [2]. Por otro lado, la acidez del soporte también toma un papel importante en la hidrogenólisis del glicerol favoreciendo la primera etapa de la hidrogenólisis, la deshidratación del glicerol [3]. Diferentes soportes se han estudiado para esta reacción utilizando al Cu como fase activa, entre ellos la SiO₂. Sin embargo, no se ha estudiado el efecto de un promotor ácido tales como P ó WO₃ en la hidrogenólisis del glicerol. Por este motivo, en este trabajo, en una primera parte se estudió el efecto del contenido metálico de Cu sobre SiO₂ en la hidrogenólisis de glicerol, y se encuentra en proceso el estudio de utilizar un promotor ácido para incrementar gradualmente la acidez y favorecer la formación de 1,2 y 1,3-PDO.

EXPERIMENTAL

Los catalizadores fueron impregnados mediante exceso de solvente sobre una sílice (Sílica Grace Dawison) utilizando como sal precursora al nitrato de Cu (II) (CuNO₃*3H₂O, Aldrich). Se impregnaron 3 contenidos metálicos de Cu (10, 15 y 20%) y los catalizadores se secaron a 120° C por 12 horas, se calcinaron a 500° C por 2 horas y se redujeron a 400° C por 4 horas “*exsitu*” bajo un flujo de H₂ previo a cada reacción. Los catalizadores se caracterizaron mediante DRX, Adsorción-desorción de N₂ a 77 K y TPR. Las medidas de actividad catalítica se realizaron en un reactor PARR operado en modo batch, utilizando solución de glicerol 80% m/m y 0,500 g de catalizador. La reacción se llevó a cabo utilizando 50 bar de presión de H₂, a 220° C y agitación de 700 RPM por 22 horas.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los análisis de Difracción de Rayos X mostraron la presencia de especies cristalinas de Cu en todos los catalizadores, las cuales fueron asignadas a CuO. Las intensidades de los planos de difracción asignados a CuO fueron incrementando gradualmente con el contenido de Cu, sugiriendo un incremento del tamaño de los cristales de CuO con el contenido metálico. Por otro lado, los análisis de adsorción de N₂, mostraron que la superficie específica y volumen total de poro del catalizador disminuyen gradualmente a medida que aumenta el porcentaje de Cu. Estos resultados muestran que el CuO no bloquea los poros del soporte, si no que se adsorben paulatinamente en los poros y no de forma abrupta. Los resultados de TPR de los catalizadores mostraron un solo pico de reducción centrado a 318 °C, el cual aumenta gradualmente con el contenido de Cu y fue asignado a la reducción del Cu⁺² a Cu⁰.

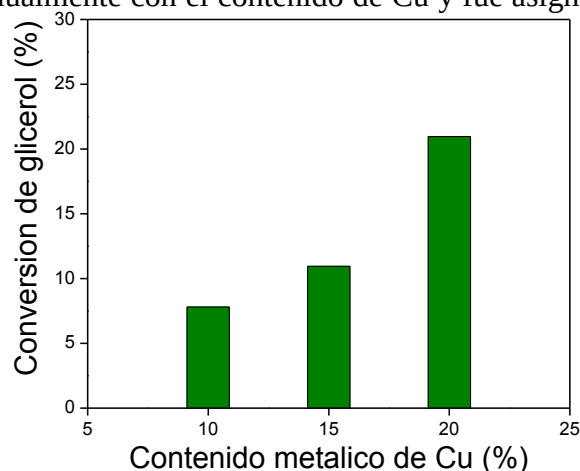


Figura 1: Conversión de glicerina sobre catalizadores de Cu(x)/SiO₂

En la Figura 1 se observa la conversión del glicerol en función del contenido metálico. En esta figura la conversión del glicerol aumenta gradualmente con el contenido de Cu. Esta tendencia se puede correlacionar probablemente con la dispersión de Cu sobre el soporte, la cual se estudiará por medidas de XPS, TEM y quimisorción de CO. Por otro lado, el principal producto de reacción fue etilenglicol seguido por 1 propanol, 1, 3 propanodiol y 1,2 propanodiol.

CONCLUSIONES

La conversión de glicerol aumentó con el contenido de Cu con formación de etilenglicol como principal producto de reacción. El incremento de la conversión de glicerol puede ser atribuido a un aumento de sitios activos sobre el soporte.

AGRADECIMIENTOS FONDECYT 111303, a la Dirección de Investigación y a la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad de Concepción.

REFERENCIAS

- [1] C. Montassier, J. M. Dumas, P. Granger, J. Barbier, ApplCatal A:Gen 121 (1995) 231.
- [2] A. Runberg, J. Baiker, j. Kijenski, Appl. Catal, 17 (1985) 309.
- [3] M Dasari, P. Kiatsimkul, W. Sutterlin, G. Suppes, Appl. Catalysis A:Gen 281 (2005) 225.

EFFECTO DE LA ADICIÓN DE $P(C_6H_5)_3$ Y $Na_3(C_6H_5O_7)$ EN LA SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE Pd COMO CATALIZADORES DE HIDROGENACIÓN

Ariel Sánchez^a, J. Luis García Fierro^b, Patricio Reyes^a, Doris Ruiz^{a*}.

^a Facultad de Ciencias Químicas, Universidad de Concepción, Concepción, Chile, 4070371

^b Instituto de Catálisis y Petroleoquímica CSIC, Grupo de Energía y Química Sostenible, C/Marie Curie 2, Cantoblanco, Madrid, España. Email: arielsanchez@udec.cl, doruiz@udec.cl.

Palabras claves: *Paladio, Estabilizantes, Hidrogenación*

INTRODUCCIÓN

El Paladio es uno de los metales nobles más versátiles utilizado en síntesis orgánica y a nivel industrial debido a su alta actividad [1]. La elevada actividad catalítica ha establecido el uso intensivo de Pd en química medicinal, por síntesis de productos químicos finos o bioespecíficos obtenidos por reacciones de hidrogenación. Actualmente el estudio de catalizadores de Pd, se centra en el diseño de variadas rutas de síntesis, ya sea con el fin de obtener superficies limpias en condiciones suaves o controlar el tamaño de nanopartículas (NPs) utilizando diferentes métodos como los estabilizantes. El siguiente trabajo presenta un estudio de catalizadores de 1%Pd/SiO₂ sintetizados desde los precursores organometálicos; Pd₂(dba)₃, [Pd(μ-Cl)(η³-C₃H₅)]₂ y las sales metálicas; Pd(NO₃)₂·2H₂O, y Na₂PdCl₄. Estos precursores han sido reducidos en presencia de los estabilizantes P(C₆H₅)₃ y Na₃(C₆H₅O₇) lo que ha permitido estudiar su efecto en el diámetro metálico y la actividad catalítica. Estos catalizadores han sido evaluados en reacciones de hidrogenación del sustrato piruvato de etilo (PE), sustrato de alto interés en Química Fina por obtención de los correspondientes alcoholes [2].

EXPERIMENTAL

La reducción de los precursores Pd₂(dba)₃ y [Pd(μ-Cl)(η³-C₃H₅)]₂ se realizó por 20 h a 298 K en un reactor batch y 80 mL de THF seco [1,2]. El gas reductor utilizado fue H₂ a 3 atm y la reacción se mantuvo con agitación constante a 800 rpm. Las NPs obtenidas en H₂ se impregnaron en SiO₂ (289 m² g⁻¹) al 1% en masa de Pd (% teórico). Posteriormente los catalizadores se secaron, lavaron y calcinaron hasta 500 °C en H₂ a 30 mL min⁻¹ por 2 h. Posteriormente en una segunda etapa del estudio se agregó P(C₆H₅)₃ como estabilizante de Pd_{NPs} en relación 1:2 Pd/estabilizante. Los precursores Pd(NO₃)₂·2H₂O y Na₂PdCl₄ disueltos en 80 mL de agua se impregnaron en SiO₂ (289 m² g⁻¹) al 1% en masa de Pd (% teórico). Posteriormente se agitó por 3 h y se extrajo solvente en rotavapor. El sólido se lavó (3x25 mL H₂O), secó y calcinó a 500 °C por 2 h con un flujo de H₂ de 30 mL min⁻¹. En una segunda etapa se agregó Na₃(C₆H₅O₇) en relación 1:2 Pd/estabilizante. Se mantuvo a reflujo durante 30 min para posterior impregnación, lavado y reducción en las condiciones antes descritas. La caracterización de los catalizadores se realizó mediante adsorción de N₂ a 77 K, TEM, XRD, TGA, TPO/TPR, XPS y quimisorción de CO. Los ensayos catalíticos se realizaron a 25 °C y 40 bar de H₂ en un reactor batch, 100 mg de catalizador con relación sustrato/metal de 100:1 y 50 mL de ciclohexano como solvente. El análisis de los productos de la hidrogenación se efectuó un equipo GCMS clarus 680 acoplado a SQ8T-headspace.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los catalizadores 1%Pd/SiO₂ obtenidos desde Pd₂(dba)₃, [Pd(μ-Cl)(η³-C₃H₅)]₂, Pd(NO₃)₂×2H₂O y Na₂PdCl₄ presentan actividad en la hidrogenación de piruvato de etilo. El método de obtención de NPs es efectivo de acuerdo a los resultados de XPS y DRX. La estabilidad y reducibilidad de los catalizadores con respecto a la temperatura se analizó mediante TGA y TPO/TPR. Las curvas termogravimétricas permiten concluir que las muestras reducidas a altas temperaturas son estables y que los catalizadores presentan altas pérdidas de masa debido a la eliminación de NO_x, CO₂ y Cl₂ y a mayores temperaturas la pérdida corresponde a P(C₆H₅)₃ y Na₃(C₆H₅O₇) en interacción con Pd. El método más confiable para determinar el diámetro de clusters fue TEM debido a que por DRX y Quimisorción de CO sólo son detectadas aglomeraciones de gran tamaño. DRX permitió además identificar la fase cristalina Pd°. Todos los catalizadores coinciden con el patrón de Pd° y el ensanchamiento de picos se relaciona directamente con el tamaño de cristal metálico obtenido por TEM y Quimisorción CO.

La actividad catalítica respecto a conversión (Fig. 1) está directamente relacionada con el método de reducción, la naturaleza de precursor y del estabilizante, además del diámetro metálico. Desde las sales precursoras, Pd(NO₃)₂×2H₂O y Na₂PdCl₄ la actividad fue óptima a diámetros aproximados de 7 nm y desde los precursores organometálicos Pd₂(dba)₃, [Pd(μ-Cl)(η³-C₃H₅)]₂ la actividad fue elevada a diámetros aproximados de 3 nm. La adición de estabilizantes además de modificar los diámetros, aumentó la actividad utilizando P(C₆H₅)₃ y disminuyó al usar Na₃(C₆H₅O₇). Por XPS también se puede concluir que la mayor actividad se debe al catalizador con mayor relación Pd/Si obtenido desde el precursor Pd(NO₃)₂×2H₂O.

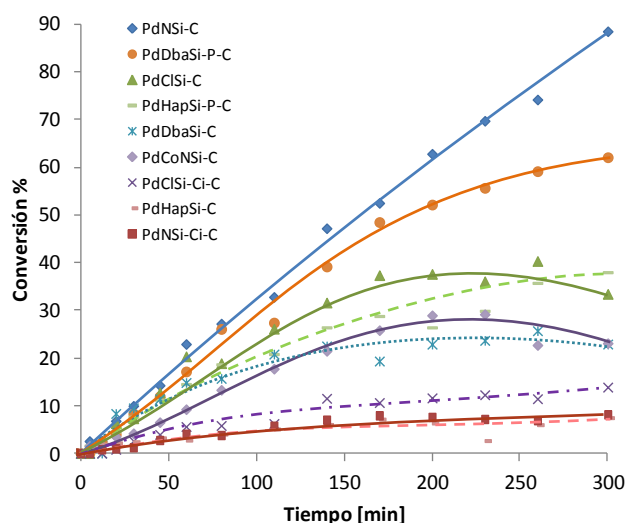


Figura 1. Evolución de la conversión de piruvato de etilo en el tiempo para catalizadores 1%Pd/SiO₂ desde distintos precursores.

CONCLUSIONES

El uso de precursores de distinta naturaleza y el uso de estabilizantes influye en el control del tamaño metálico modificando la actividad en la reacción de hidrogenación de piruvato de etilo. El catalizador PdN/Si obtenido desde Pd(NO₃)₂ presentó la mayor actividad relacionada al alto contenido de Pd por XPS. P(C₆H₅)₃ fue el estabilizante óptimo en el control de diámetros metálicos y aumento de la actividad.

AGRADECIMIENTOS FONDECYT INICIACIÓN 11121631.

REFERENCIAS

- [1] A. Roucoux, J. Schulz, H. Patin, Chem. Review, 102, (2002) 3757.
- [2] D. Ruiz, M. Oportus, C. Claver, J.L.G. Fierro, P. Reyes, Curr. Org. Chem. 16, (2012) 2754.

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE ADUCTOS BISAMIDÍNICOS CON ÁCIDOS DE LEWIS Y SU UTILIZACIÓN EN LA ACTIVACIÓN CATALÍTICA DE CO

Danay Osorio Meléndez^a, Alexandra Becerra Agudelo^a, René Rojas Guerrero^{a*}.

^aFacultad de Química, Departamento de Química Inorgánica, Pontificia Universidad Católica de Chile.

Bisamidinatos, Ácidos de Lewis, Activación CO.

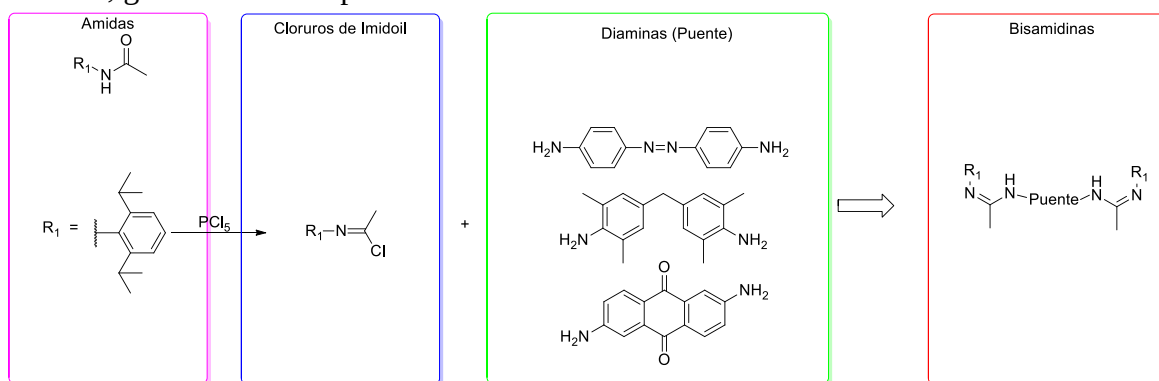
INTRODUCCIÓN

La activación de moléculas pequeñas, especialmente CO ha llamado poderosamente la atención debido al enorme impacto ambiental que podría generar el uso de distintas vías catalíticas para usar el CO, gas altamente contaminante en nuestra atmósfera, y transformarlo en materias primas o materiales de uso común.

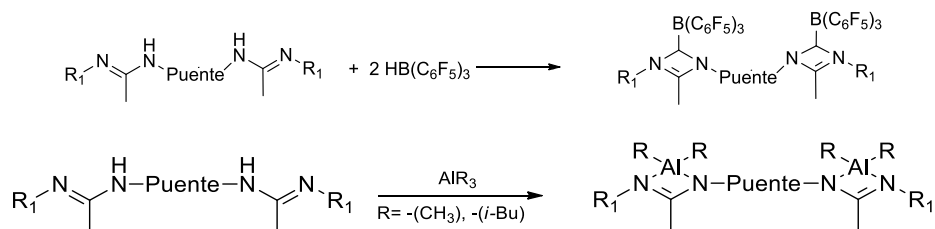
En ese marco, este estudio se enfocó en la obtención de ligandos bisamidínicos simétricos¹ para su posterior uso en la síntesis de aductos con ácidos de Lewis² como $\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ y alquil aluminios. Fue factible la obtención de compuestos cíclicos de 4 miembros (coordinación bidentada NN) y aductos que se coordinaron solo por un sitio (coordinación monodentada N). Esta serie de compuestos organometálicos presentaron propiedades³ que los hacen susceptibles a la activación catalítica de moléculas pequeñas como CO, cualidades que fueron evaluadas en este trabajo.

EXPERIMENTAL

Para la síntesis de ligandos bisamidínicos se utilizó como precursor 2,6-diisopropilfenilimidoil cloruro el cuál es altamente reactivo y en presencia de distintas diaminas comerciales tras reaccionar en condiciones de reflujo, usando tolueno como solvente, generó las correspondientes bisamidinas.

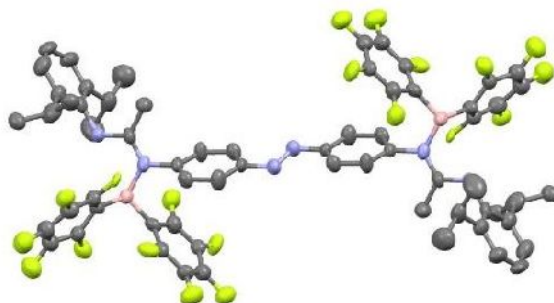


La obtención de los aductos con ácidos de Lewis se realiza en forma directa mezclando cantidades estequiométricas de ligando y ácidos de Lewis (1:2)



RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Fue posible la obtención de todos los ligandos propuestos y hasta el momento se han caracterizado mediante técnicas espectroscópicas como IR, RMN- ^1D , ^2D de ^1H , ^{13}C , ^{19}F , ^{11}B , aductos de Boro y Aluminio. La caracterización en algunos casos fue mediante la difracción de rayos X de un monocristal como el que se muestra en la siguiente figura.



La evaluación de las actividades catalíticas hacia la activación de CO se está llevando a cabo en la actualidad.

CONCLUSIONES

A través de las metodologías propuestas fue posible obtener y caracterizar en una primera instancia la serie de ligandos amidínicos y posteriormente los aductos con ácidos de Lewis obtenidos. La etapa de evaluación de la activación de CO se está llevando a cabo.

AGRADECIMIENTOS Proyectos FONDECYT 1130077, 3140329 y Millennium Nucleus Chemical Processes and Catalysis (CPC) NCI20082 y CONICYT.

REFERENCIAS

- [1] Parks, D., Piers, W., Yap, G., *Organometallics*, **1998**, 17, 5492-5503.
- [2] Hill, N., Findlatern, M., Cowley, A., *Dalton Trans.*, **2005**, 3229-3234.
- [3] Duren, M., Stephan, D., *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, 132, 13559-13568.

CATALIZADORES HETEROGÉNEOS SOPORTADOS PARA LA PRODUCCIÓN DE BIODIESEL. EFECTO DEL TIPO DE METAL ALCALINO, TEMPERATURA DE CALCINACIÓN, Y DEL TIPO DE SOPORTE

Tania Celis^a, Giuseppe Baeza^a, Gonzalo Aguila^{b,*}, Paulo Araya^b, Sichem Guerrero^c

^a Facultad de Cs. Naturales, Matemática y del Medio Ambiente, Universidad Tecnológica Metropolitana, Santiago, Chile

^b Dpto. de Ing. Química y Biotecnología, Facultad de Cs. Físicas y Matemáticas, Universidad de Chile, Santiago, Chile

^c Facultad de Ingeniería y Ciencias Aplicadas, Universidad de los Andes, Santiago, Chile

Palabras claves: Metales Alcalinos, Titania, Circonia, Biodiesel

INTRODUCCIÓN

Debido a la disminución de las reservas de combustibles fósiles, la producción de energía se ha vuelto un problema mundial, con el requerimiento de ser amigables con el medioambiente [1]. En particular, para reemplazar al diésel de petróleo se propone al biodiesel, un combustible renovable, formado a partir de triglicéridos (aceites) a través de la reacción catalítica de transesterificación con un alcohol (principalmente metanol), y cuyos productos son ésteres (biodiesel) y glicerol [2,3]. Esta reacción se lleva a cabo comúnmente con catalizadores homogéneos (KOH o NaOH), con altas conversiones a bajas temperaturas (ambiente) y tiempos cortos (20-30 min). Actualmente, también se estudian catalizadores heterogéneos, pues se pueden incluir dentro de las “tecnologías limpias” considerando que: i) el catalizador se puede reusar, ii) casi no produce agua residual, y iii) la separación entre biodiesel y glicerol se facilita [4,5]. La mayor deficiencia del catalizador heterogéneo frente al homogéneo es que presenta una menor actividad [6]. Además, los catalizadores heterogéneos deben: i) minimizar los problemas difusionales, ii) ser estables frente a ácidos grados libres y agua, y iii) que no se lixivien [7]. En la literatura se encuentran diferentes sistemas heterogéneos: óxidos de metales alcalinos, metales de transición, resinas de intercambio iónico, óxidos sulfatados, sólidos basados en carbono o boro, zeolitas NaX, y enzimas [1,3]. Existen trabajos que utilizan TiO₂ o ZrO₂ como catalizadores básicos, en forma directa o formando óxidos mixtos, con rendimientos a biodiesel del 90%, pero en tiempos promedios de 3 h y temperaturas mayores a 60°C [1]. Nuestro grupo ha trabajado con catalizadores heterogéneos basados en TiO₂ modificada (TiHT), encontrándose un catalizador de K/TiHT con conversión total a biodiesel en 2 h [8]. Por lo anterior, en este trabajo se estudió el efecto en la producción de biodiesel de catalizadores basados en distintos tipos de metales alcalinos (Li, Na, y K) soportados, usando diferentes soportes (TiO₂ y ZrO₂), y calcinados a diferentes temperaturas.

EXPERIMENTAL

Los catalizadores fueron preparados por impregnación seca de nitratos de distintos metales alcalinos Li, Na, y K (Merck p.a.), con una carga constante de 10%p/p. TiO₂ comercial (Aldrich) se usó directamente como soporte, mientras que ZrO₂ se obtuvo por calcinación en mufla a 500°C por 4h de circonia comercial (MEL Chemicals). Luego, los catalizadores fueron calcinados durante 3 h en mufla a tres diferentes temperaturas: 500, 600, y 700°C. Las técnicas de caracterización utilizadas en algunos catalizadores fueron adsorción de N₂, difracción de rayos X, y desorción por temperatura programada de CO₂. La reacción de transesterificación se realizó en un reactor batch bajo reflujo y agitación, a temperatura constante de 60°C. La carga de catalizador correspondió a un 6%p/p de la masa de aceite

(canola) cargada, y la razón aceite/metanol utilizada fue de 1:36. Se tomaron muestras cada 30 min por un periodo de 4 h, analizadas en un equipo GC-MS.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados de actividad en la reacción de transesterificación mostraron que el tipo de metal alcalino producen diferencias en la producción de biodiesel, obteniéndose el siguiente orden de actividad en TiO_2 : $\text{Na} > \text{K} > \text{Li}$, mientras que en ZrO_2 : $\text{Na} > \text{Li} > \text{K}$. Las diferencias en las actividades se pueden atribuir principalmente a la basicidad de los sitios formados para cada metal. Respecto al efecto de la temperatura de calcinación, los resultados de actividad

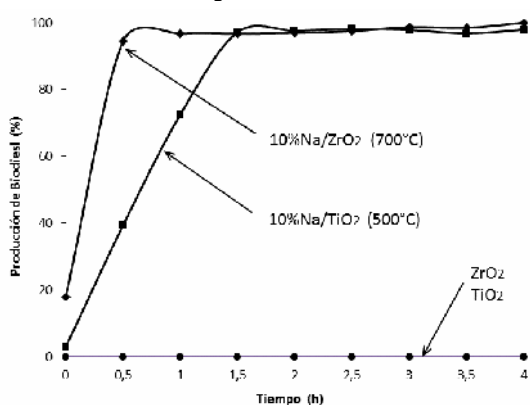


Figura 1: Actividad en la producción de biodiesel de los mejores catalizadores de cada soporte.

de los catalizadores basados en TiO_2 mostraron siguiente el orden: $500 > 600 > 700^\circ\text{C}$, mientras que en ZrO_2 se obtuvo lo contrario ($700 > 600 > 500^\circ\text{C}$). En ambos soportes, el aumento de la temperatura de calcinación produjo una caída del área específica, lo cual explicaría la disminución de la actividad en el caso del soporte TiO_2 . Pero esto no es aplicable al caso de ZrO_2 , siendo atribuido a la formación de sitios “metal-soporte” de alta interacción, con mayor basicidad debido a la alta temperatura de calcinación, temperatura que además produce una menor adsorción de carbonatos en los sitios activos básicos en ZrO_2 . Al comparar los mejores catalizadores de cada soporte, Na es el mejor metal, y se observa que la actividad en ZrO_2 es superior que en TiO_2 , probablemente debido a las conocidas propiedades superficiales ácido-base de ZrO_2 , y por la generación de sitios más básicos que en TiO_2 (ver Figura 1).

CONCLUSIONES

El estudio del efecto en la producción de biodiesel de catalizadores heterogéneos con distintos metales alcalinos, soportes, y temperaturas de calcinación, permitió concluir que todo afecta al tipo de sitio activo (básico) formado, y por tanto a la actividad del catalizador. En específico, se encontró que Na es el mejor metal comparado con Li y K, ZrO_2 es mejor soporte que TiO_2 , y que las temperaturas de calcinación afectan opuestamente a los soportes estudiados. Cabe destacar que el mejor catalizador preparado en este estudio, 10%Na/ ZrO_2 calcinado a 700°C , presentó una conversión casi total a biodiesel en 30 min, tiempo similar al de un catalizador homogéneo.

AGRADECIMIENTOS Proyecto FONDECYT 1120729 y Empresa MEL Chemicals.

REFERENCIAS

- [1] A.P. Singh Chouhan, A.K. Sarma, Renew. Sust. Energ. Rev. 15 (2011) 4378-4399.
- [2] L.C. Meher, D.V. Sagar, S.N. Naik, Renew. Sust. Energ. Rev. 10 (2006) 248-268.
- [3] W. Xie, X. Huang, H. Li, Bioresour. Technol. 98 (2007) 936-939.
- [4] A.K. Sarma, J.K. Sarmah, L. Barbora, P. Kalita, S. Chatterjee, P. Mahanta, Recent Patent Eng. 2 (2008) 47-58.
- [5] J.S. Lee, S. Saka, Bioresour. Technol. 101 (2010) 7191-7200.
- [6] A.H. West, D. Dusko, N. Ellis, Bioresour. Technol. 99 (2008) 6587-6601.
- [7] S. Miao, B.H. Shanks, Appl. Catal. A 359 (2009) 113-120.
- [8] D. Salinas, P. Araya, S. Guerrero, Appl. Catal. B 117-118 (2012) 260-267.

THE EFFECT OF NICKEL LOADING ON THE HYDRODEOXYGENATION OF GUAIACOL, CATALYZED BY Ni/HZSM-5 SYNTHESIZED BY DEPOSITION-PRECIPITATION

Ryan Barton^a, Nestor Escalona^b, Rafael Garcia^b, Marion Carrier^c, Cristina Segura^c, Steven Peretti^a

^aNorth Carolina State University, Department of Chemical and Biomolecular Engineering, 911 Partners Way Raleigh, NC

^bUniversidad de Concepción, Facultad de Ciencias Químicas, Edmundo Larenas 129, Concepción, Chile.

^cUniversidad de Concepción, Unidad de Desarrollo Tecnológico, Avda. Cordillera 2634, Coronel, Chile.

Keywords: *Hydrodeoxygenation, Ni/HZSM-5, Guaiacol*

INTRODUCTION

Lignin residues are generated as a byproduct in various industries including paper and pulp plants and biorefineries. Currently, the lignin is not utilized to its full economic potential; instead it is burned as low value fuel to power industrial processes.^{1, 2} Lignin, if processed correctly, could be used for the production of aromatic compounds, platform chemicals, and other high value products, which are also typically derived from petroleum. Therefore, converting lignin into aromatic products not only makes cellulose-based industries more economically feasible, it provides a renewable resource for the production of important chemicals. Guaiacol hydrodeoxygenation in n-dodecane solvent catalyzed by Ni/HZSM-5, which is synthesized by a deposition-precipitation method, was the model reaction studied.^{3, 4} This system is being used to develop and evaluate the catalyst activity, without the complicated effects of a multiphase liquid system and of the aqueous phase on the support, as well as to simplify the product analysis by limiting the number of chemical species present in the reaction system. The guaiacol serves as a model compound for depolymerized lignin due to the presence of the aromatic ring, and the substituent methoxy and hydroxyl groups, which are very common in the lignin structure.

EXPERIMENTAL

Ni/HZSM-5 was synthesized with metal loading varying from 5% to 20% w/w nickel. After synthesis, the metal precursor was calcined, reduced, and passivated. The catalyst was calcined at 600°C for 4h, reduced at 460°C for 4h, and passivated for 1h in a liquid nitrogen and isopropanol bath, followed by 1h at ambient temperature using 5% O₂ in N₂ gas flowing at 10 mL/min. The hydrodeoxygenation reaction (HDO) is carried out in a batch reactor system at 250°C, pressured with 5 MPa of H₂ gas. The passivated catalyst (50mg), guaiacol (2.5mL), and n-hexadecane as an internal standard (0.7mL) were placed in the n-dodecane solvent (80mL) and heated up to reaction temperature. The reaction ran for 4h with sampling of the reaction mixture several times during the reaction. Results from analysis utilizing GC-FID were used to determine conversion and yield of products over time as well as the specific initial rate and HDO rate (based on yield of non-oxygenated products). Surface area, porosity, and surface chemistry of catalysts were characterized with BET, TPR, CO chemisorption, XRD, TEM, and acid titration techniques.

RESULTS AND DISCUSSION

DFT porosity distribution analysis (using CO₂ adsorption) of the HZSM-5 support and Ni(x)/HZSM-5 catalysts showed two main micro-pore sizes, approximately 0.49nm and 0.58nm. As the nickel loading increases, the distribution of such pores decreases indicating

that the nickel metal blocks the micro-pores. XRD analysis has confirmed the existence of nickel metal on the HZSM-5 support. TPR showed the presence of different nickel species present on the support, and their complete reduction was confirmed by a H_2 uptake measurement. The specific initial rate of conversion and HDO were determined and are shown in Figure 1. The results show that catalyst activity reaches a maximum at around 15% w/w nickel loading, and then decreases as nickel loading increases from 15% to 20% w/w. The increases of the specific initial and HDO rates with nickel content up to 15% w/w can be attributed to an increase in the number of the active sites on the surface. On the contrary, the decrease of catalytic activity over 15% w/w can be attributed to a reduction of active sites by agglomeration of nickel particles. The TEM and CO chemisorption of catalysts identify changes of nickel size distribution and dispersion, respectively. A similar distribution of byproducts was obtained at 20% conversion of guaiacol for all catalysts therefore, it could be concluded that the nature of the active sites remained the same independent of the nickel content. The main products at 20% conversion are methoxycyclohexanol (~10%), cyclohexanol (~4%), and cyclohexane (~4%).

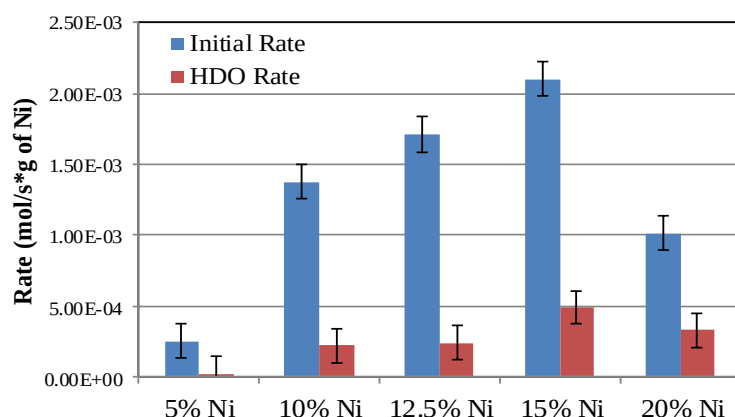


Figure 1: Initial rates and HDO rates as a function of nickel loading

CONCLUSIONS

The Ni/HZSM-5 displayed high activity in the guaiacol conversion with a maximum activity at 15% w/w of nickel. The activity was correlated with the nickel dispersion on the support. Meanwhile, the byproduct distribution does not change with the nickel content, suggesting that the active sites are the same on the support, and that the changes of the support's acidity did not modify the mechanism of the reaction.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors thank Basal PFB-27 and the National Institute of Food and Agriculture, U.S. Department of Agriculture, under Agreement No. 2010-38420-21828 for their support.

REFERENCES

- [1] Calvo-Flores, F. G.; Dobado, J. A., *ChemSusChem* 2010, 3 (11), 1227-1235.
- [2] Zakzeski, J.; Bruijninx, P.; Jongerius, A. L.; Weckhuysen, B. M., *Chem. Rev.* 2010, 110 (6), 3552-3599.
- [3] Burattin, P.; Che, M.; Louis, C., *The Journal of Physical Chemistry B* 1998, 102 (15), 2722-2732.
- [4] Song, W.; Zhao, C.; Lercher, J. A., *Chemistry – A European Journal* 2013, 19 (30), 9833-9842.

MICROESFERAS DE BiOI PARA LA DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DE ÁCIDOS HIDROXIBENZOICOS

Adriana Mera, David Contreras, Hector D. Mansilla

^a Facultad de Ciencias Químicas, Universidad de Concepción, Concepción, Chile

Palabras claves: *BiOI, fotocátalisis heterogénea, riles*

INTRODUCCIÓN

La producción de vino es una de las industrias agrícolas más importantes a nivel mundial, sin embargo, los riles que genera son muy contaminantes. Los compuestos fenólicos (ácidos hidroxibenzoicos) presentes en estas aguas residuales, confieren un notable carácter recalcitrante y son responsables de la inhibición de la actividad microbiana en los sistemas de tratamiento biológico, que sean utilizado comúnmente para la purificación de este tipo de riles [1]. Actualmente, procesos avanzados de oxidación, como la fotocátalisis heterogénea se han incorporado antes de los tratamientos biológicos. Estos sistemas fotocatalíticos han mejorado la biodegradabilidad de los riles generados en la industria vitivinícola. Sin embargo, la mayoría de estas investigaciones se han desarrollado utilizando el referente comercial TiO_2 *Evonik* P-25[2]. El uso masivo de este semiconductor se debe a que presenta un fuerte poder oxidante, inercia química y biológica, alta estabilidad a la corrosión química, actividad catalítica en todo el rango de pH; además, es un material de bajo costo y no tóxico[32]. Sin embargo, debido a su gap de energía (3.20 eV) su activación demanda radiación ultravioleta ($\lambda < 390$ nm), la cual corresponde únicamente a un 5% del espectro solar [3]. Considerando lo anterior, diversas investigaciones se han realizado para encontrar materiales alternativos al semiconductor tradicional (TiO_2 *Evonik* P25). Desde hace algunos años un tipo de semiconductores que más han llamado la atención son los fotocatalizadores que contienen bismuto, debido a que presentan una alta eficiencia fotocatalítica para la degradación de diversos contaminantes orgánicos bajo radiación visible, y en algunos casos esta actividad es mayor a la que presenta el referente comercial (TiO_2 *Evonik* P25). Además, la mayoría de los fotocatalizadores que contienen bismuto tienen una buena estabilidad [4,5]. Igualmente, cabe destacar, que el bismuto es un elemento considerado como seguro, debido a que no es tóxico y no es cancerígeno a pesar de su condición de metal pesado [6]. Entre los materiales de bismuto reportados, actualmente los más atractivos en los últimos años como potenciales candidatos para aplicaciones fotocatalíticas, son los oxihaluros de bismuto (BiOX (X= F, Cl, Br, I)) [7], siendo el BiOI con morfología de microesferas, el más estudiado hasta el momento [8-9]. En el presente trabajo se determinó condiciones optimizadas de pH y cantidad de fotocatalizador (BiOI y TiO_2 *Evonik* P25) para logra la mayor eficiencia del proceso fotocatalítico en la degradación del ácido hidroxibenzoico: ácido gálico.

EXPERIMENTAL

Las condiciones optimizadas (pH y cantidad de fotocatalizador), se determinaron con análisis estadístico multivariado usando el software MODDE 7.0. Como factor de respuesta se escogió la constante de velocidad obtenida en la degradación de ácido gálico bajo radiación solar simulada. Estos ensayos se realizaron con el referente comercial (TiO_2 *Evonik* P25) y dos catalizadores de BiOI con morfología de microesferas, uno de los cuales se sintetizó con la sal inorgánica KI y otro fue obtenido usando el líquido iónico [bmim]I

como fuente de yoduro. Los perfiles de degradación y mineralización fueron evaluados utilizando: espectrofotometría UV-visible, cromatografía HPLC y COT.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las superficies de respuesta del diseño estadístico permitieron determinar que las condiciones de pH y concentración de fotocatalizador más favorables para el proceso fotocatalítico son: 5,8-293 ppm para el BiOI y 8,0-682 ppm para el TiO₂ *Evonik* P25. Al comparar la eficiencia fotocatalítica de los 3 materiales en la degradación del compuesto modelo (ácido gálico), los materiales de BiOI sintetizados presentan la mayor actividad hasta los 20 minutos del proceso fotocatalítico, sin embargo, finalizado el tiempo de reacción (60 minutos) presentan menor eficiencia (alrededor del 80%) que el TiO₂ *Evonik* P25 (95%). El análisis de carbono orgánico total (COT), muestra que no fue factible en el tiempo de reacción definido (60 minutos), lograr la completa mineralización del ácido gálico al utilizar los 3 materiales. Sin embargo, los menores porcentajes de mineralización se obtuvieron con los semiconductores de BiOI sintetizados.

CONCLUSIONES

Fue posible definir para el BiOI y el referente comercial (TiO₂ *Evonik* P25) las condiciones fotocatalíticas optimizadas (pH y cantidad de catalizador) en la degradación y mineralización del compuesto modelo ácido gálico bajo radiación solar simulada. Los resultados obtenidos, evidencian que el BiOI presentó menor eficiencia fotocatalítica que el TiO₂ *Evonik* P25 en la degradación y mineralización del ácido gálico.

AGRADECIMIENTOS FONDECYT 1130502.y beca CONICYT 63105856.

REFERENCIAS

- [1] M. Akassou, A.K., A. Crolla and C. Kinsley. *Water Science & Technology*, 62 (2010)
- [2] M. S. Lucas, M.I. Maldonado, S. Malato, J.A. Peres, *Agriculture Food Chemistry*, 57 (2009) 11242–11248.
- [3] Y. Lan, Y. Lu, Z. Ren, *Nano Energy*, 2 (2013) 1031-1045.
- [4] Di Paola, A., et al, *Journal of Hazardous Materials*, 211–212(2012): p. 3-29.
- [5] Li Erjun, C.L., Zhang Qiang, Li Wenhua, Yin Shuangfeng, *Progress in Chemistry*, 22(2010) 2282-2289.
- [6] Suzuki, H., Introduction: Elemental bismuth, in *Organobismuth Chemistry*, Y.M. Hitomi Suzuki, Editor. 2001, Elsevier Science: Amsterdam. 1-25.
- [7] Wei Pingyu, Y.Q., Guo Lin, *Progress in Chemistry*, 21 (2009) 1734-1741.
- [8] X. Shi, X. Chen, S. Zhou, S, *Materials Letters*, 68 (2012) 296–299.
- [9] A. C. Mera, Y. Moreno, J.Y. Pivan, O. Peña, H.D. Mansilla, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 289 (2014) 7–13.

MODELACIÓN DE LA ADSORCIÓN DE TOLUENO SOBRE ZEOLITA: EFECTO DE LA COMPOSICIÓN DE LOS CATIONES DE COMPENSACIÓN

Serguei Alejandro^{a,b}, Héctor Valdés^a, Marie-Helene Manero^c y Claudio A. Zaror^d

a. Lab. de Tecnologías Limpias, Fac. de Ing., Universidad Católica de la Santísima Concepción, Concepción, Chile.

b. Escuela de Procesos Industriales. Facultad de Ingeniería. Universidad Católica de Temuco, Temuco, Chile.

c. Université de Toulouse - LGC UMR 5503 – IUT GCGP – BP84234 – 31030 Toulouse Cedex 4 – France.

d. Depto. Ing. Química, Facultad de Ingeniería, Universidad de Concepción, Concepción, Chile.

Palabras claves: *Adsorción, Zeolita Natural, Cationes de Compensación.*

INTRODUCCIÓN

La predicción de las curvas de ruptura para la adsorción de tolueno en presencia de zeolita natural se llevó a cabo utilizando el modelo LDF (*Linear Driving Force*), el cual se ha empleado en la modelación de la adsorción de compuestos orgánicos volátiles (COVs) sobre materiales microporosos [1]. Se seleccionó el tolueno entre los COVs ya que este, entre otros aspectos negativos, es perjudicial para la salud humana [2]. La modelación se basó en: un balance de masa en estado no estacionario; la transferencia de materia; el equilibrio en la adsorción [3] y las condiciones de contorno e iniciales [4].

Los cationes de compensación en las zeolitas se encuentran coordinados con un número determinado de moléculas de agua en la estructura [5]. Durante la desgasificación de las zeolitas se produce una pérdida de agua, lo que provoca una desestabilización de las cargas electrostáticas en la estructura. Para corregir esto, se forman nuevos enlaces entre los cationes de compensación y los átomos de oxígeno, lo finalmente afecta la estructura de los canales de la zeolita [6, 7]. Teniendo en cuenta lo anterior, en este estudio se postuló y comprobó que una menor composición de cationes de compensación provoca un incremento del coeficiente de transferencia de masa al interior de los poros de la zeolita.

EXPERIMENTAL

Para el desarrollo de la investigación, se utilizaron tolueno (99,9 %pureza) y zeolita natural (suministrada por Minera Formas). La zeolita fue tamizada para lograr un $d_p=0.3-0.425\text{mm}$, lavada con agua desmineralizada, secada a 398 K por 24 h y colocada en un desecador hasta su uso. La muestra NH4Z1 se obtuvo por modificación de zeolita natural con sulfato de amonio y posterior tratamiento térmico en una mufla por 2 h a 623 o 823 K ($10\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$), de acuerdo con el procedimiento descrito en otro estudio [8]. La muestra 2NH4Z1 se obtuvo a partir de la muestra NH4Z1, utilizando el mismo procedimiento anterior. Los experimentos de adsorción de tolueno se realizaron en un reactor de lecho fijo a 293 K y 101 kPa, según procedimiento desarrollado en otro estudio [9]. La concentración de entrada de tolueno (C_{Tint}) se fijó burbujeando aire seco en un saturador con tolueno a temperatura constante y luego mezclando con aire seco. La concentración de salida de tolueno (C_{Tout}) se registró cada 4 min por cromatografía gaseosa, utilizando un equipo VARIAN CP-3800 hasta la saturación del lecho.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se utilizó el modelo de Langmuir para obtener los parámetros de la isoterma de adsorción de tolueno en las muestras de zeolitas. Las curvas de ruptura experimentales obtenidas se

representan en la Figura 1. El valor del coeficiente de transferencia de masa interna (k_p) fue encontrado ajustando la curva predicha por el modelo a los datos experimentales.

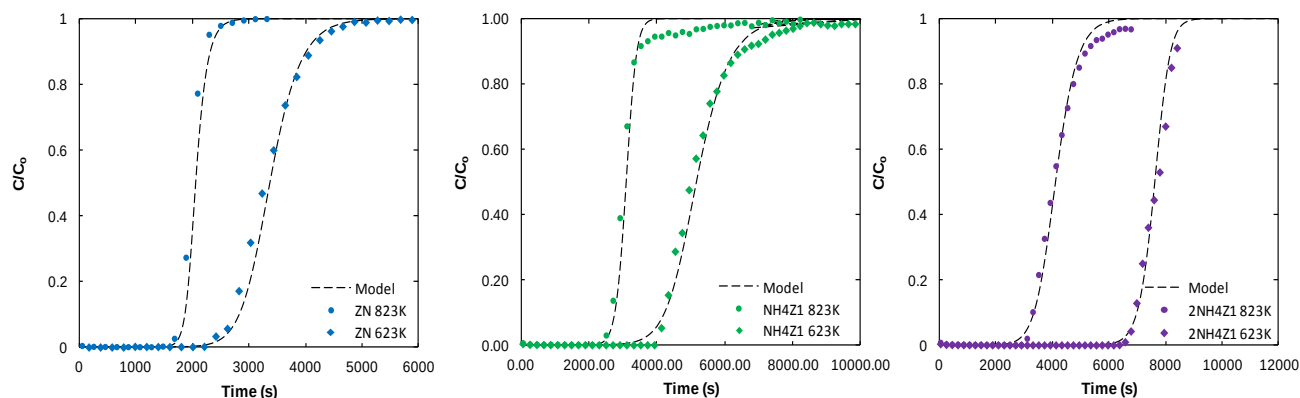


Figura 1. Curvas de ruptura para la adsorción de tolueno en zeolitas desgasificadas a 623K y 823K. Cond. Exp.: 50 g de zeolita, $0.19 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$, 101 kPa, 293 K, $C_{\text{Tin}} = 22.2 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

En la Tabla 1 se resumen los parámetros del modelo de Langmuir, los coeficientes de transferencia de masa en la interfase (k_f) y al interior de los poros (k_p) obtenidos para las diferentes condiciones experimentales.

Tabla 1. Parámetros del modelo de Langmuir y coeficientes de transferencia de masa

Muestra	Temperatura Desgasificación	Parámetros Mod. Langmuir		Coeficientes Transf. Masa	
		$q_m [\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}]$	$b [\text{dm}^3 \cdot \mu\text{mol}^{-1}]$	$k_f \times 10^2 [\text{m} \cdot \text{s}^{-1}]$	$k_p \times 10^2 [\text{s}^{-1}]$
ZN	623 K	333	27,35	1,25	0,8
NH4Z1		380	32,26	1,21	1,8
2NH4Z1		893	9,37	1,23	9
ZN	823 K	113	108	1,25	0,95
NH4Z1		500	9,02	1,21	1,5
2NH4Z1		530	19,29	1,23	0,6

CONCLUSIONES

Los mayores valores de k_p fueron obtenidos para las muestras de zeolita NH4Z1 y 2NH4Z1 desgasificadas a 623K. Estas muestras presentaron una menor composición de cationes de compensación, como resultado del proceso de modificación, lo que estuvo directamente relacionado con el aumento de las capacidades adsorptivas en relación al tolueno. Los coeficientes de transferencia de masa k_f y k_p obtenidos permiten la predicción del comportamiento de la adsorción de tolueno en diferentes condiciones experimentales.

REFERENCIAS

- [1] A. Joly, A. Perrard, Mathematics and Computers in Simulation, 79 (2009) 3492-3499.
- [2] J. Luo, S. Lindsey, Bioresource Technology, 97 (2006) 1461-1469.
- [3] I. Langmuir, Journal of the American Chemical Society, 38 (1916) 2221-2295.
- [4] S. Brosillon, M.H. Manero, J.N. Foussard, Environmental Science & Technology, 35 (2001) 3571-3575.
- [5] X.-w. Cheng, Y. Zhong, J. Wang, J. Guo, Q. Huang, Y.-c. Long, Microporous and Mesoporous Materials, 83 (2005) 233-243.
- [6] S.J. Allen, E. Ivanova, B. Koumanova, Chemical Engineering Journal, 152 (2009) 389-395.
- [7] J. Li, J. Qiu, Y. Sun, Y. Long, Microporous and Mesoporous Materials, 37 (2000) 365-378.
- [8] S. Alejandro, H. Valdés, C.A. Zaror, Journal of Advanced Oxidation Technologies, 14 (2011) 182-189.
- [9] P. Monneyron, M.H. Manero, J.N. Foussard, Environmental Science & Technology, 37 (2003) 2410-2414.

ADSORCIÓN DE CO_{2(g)} EN CARBONES ACTIVADOS: EFECTO DE LOS GRUPOS FUNCIONALES SUPERFICIALES

Carla Herrera^a, Rafael García^a, Catherine Sepúlveda^a, Néstor Escalona^a.

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

Palabras claves: *Carbón activado, Adsorción de CO₂, Modificación Superficial.*

INTRODUCCIÓN

El calentamiento global es fuertemente atribuido al aumento de los niveles de gases causantes del efecto invernadero entre los que destacan el metano y el dióxido de carbono, siendo este último el más importante con respecto a sus emisiones. Es por esta problemática que se han desarrollado diversas técnicas y materiales para lograr su almacenamiento, entre las cuales destaca el uso de carbón activado como adsorbente. El carbón activado es ampliamente utilizado como adsorbente debido a su estructura microporosa y elevada superficie específica ^[1]. Se ha demostrado que la capacidad de adsorción de un carbón activado no solo depende de su gran superficie y respectiva porosidad, sino que también, en los últimos años, se ha dejado de manifiesto la influencia de los grupos funcionales superficiales ^[2], del cual existe poco conocimiento en procesos de adsorción, específicamente en la adsorción de CO₂. En el presente trabajo se analiza la influencia de los grupos funcionales superficiales presentes en la estructura de los carbones activados, en el proceso de adsorción de CO₂. Para ello se realizaron dos procesos de modificación (oxidación y tratamiento térmico) de la superficie química, con el fin de aumentar o disminuir los grupos funcionales superficiales de estos adsorbentes ^[3].

EXPERIMENTAL

Los carbones activados estudiados son de orígenes comerciales y obtenidos en el laboratorio mediante procesos de activación química y física. La adsorción de CO₂ fue realizada a 0°C. El tratamiento térmico de la superficie química de carbones se llevó a cabo usando He a diferentes temperaturas (400, 600 y 800°C), con el fin de eliminar selectivamente grupos funcionales superficiales. Por otra parte para aumentar los grupos funcionales, se usó un tratamiento oxidante impregnando el carbón con una disolución de HNO₃ a 80°C. La caracterización física y química de los carbones activados fue mediante isothermas de adsorción de N₂ a 77 K, Descomposición a Temperatura Programada (DTP) y Acidez total potenciométrica.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

De los resultados obtenidos a partir de las isothermas de adsorción de N₂ a 77K se concluye que todos los materiales analizados son representativos de isothermas tipo I, característica de sólidos microporosos, a excepción de uno de ellos, el carbón activado MOLYMET que presenta un desarrollo de mesoporosidad. La Fig.1 muestra los resultados de DTP para el carbón activado NORIT tratado térmicamente y para el carbón activado CUDU8x30 sometido a oxidación. Se observa que, el tratamiento térmico sobre el carbón NORIT, favorece la eliminación de grupos funcionales superficiales ácidos, aumentando la capacidad de adsorción de CO₂, mientras que el tratamiento oxidante sobre el carbón activado CUDU8X30 favorece la formación de grupos funcionales superficiales ácidos, disminuyendo la capacidad de adsorción de CO₂. La Fig.2 muestra la relación entre la capacidad de adsorción de CO₂ y los resultados de acidez de los adsorbentes. Se observa

que, independientemente del tipo de carbón activado, a medida que, la fuerza ácida y el número de sitios ácidos disminuyen, la capacidad de adsorción de CO_2 aumenta. Esta gráfica muestra una relación prácticamente lineal entre la acidez y la capacidad de adsorción de CO_2 .

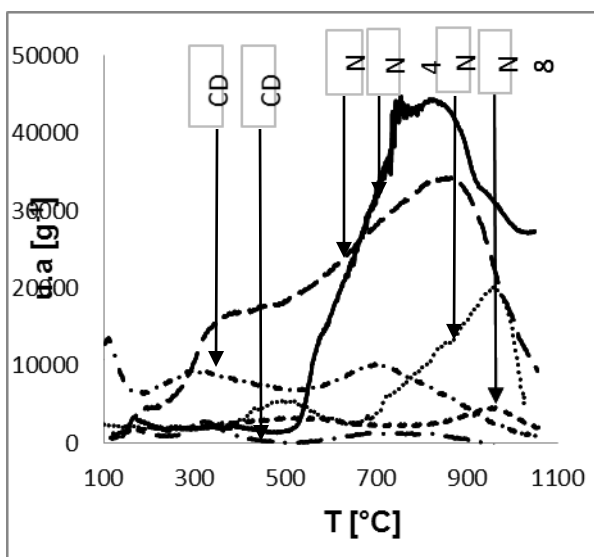


Figura N°1: Perfil de DTP para muestras sometidas a tratamiento térmico y oxidación.

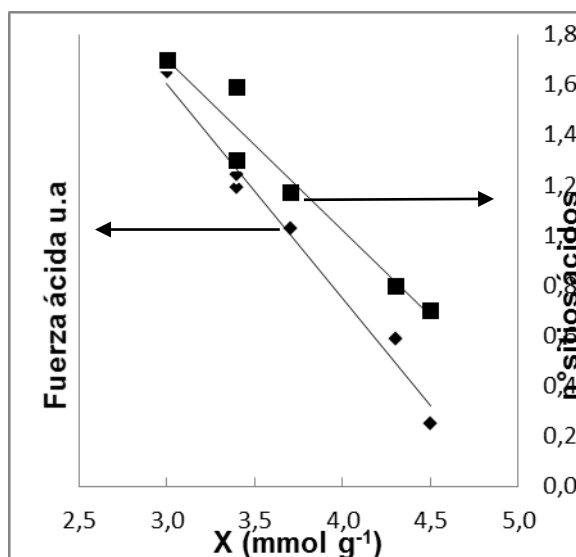


Figura N°2: Relación de la fuerza ácida y número de sitios ácidos con la capacidad de adsorción de CO_2 .

CONCLUSIONES

La eliminación de grupos funcionales y la correspondiente disminución de la acidez superficial de carbones activados, mejoran la capacidad de adsorción de dióxido de carbono. Se postula que el CO_2 , una molécula ácida, se adsorbe mayormente en carbones activados con grupos funcionales básicos (menos ácidos).

AGRADECIMIENTOS Proyecto FONDECYT 1100884

REFERENCIAS

- [1] F. Rodríguez-Reinoso, J.C. González, M.T. González, M. Molina-Sabio, A. Sepúlveda-Escribano, Carbon 33 (1995) pp. 1175-1177.
- [2] M.A. Montes-Morán, D. Suárez, J.A. Menéndez, E. Fuente, Carbon 42 (2004), pp. 1219-1225.
- [3] J. L. Figueiredo, M.F.R. Pereira, M.M.A. Freitas, J.J.M. Órfao, Carbon 37 (1999) pp.1379-1389.

EFFECTO DE LOS RADICALES EN LA DESCOMPOSICIÓN DE FENOL EN PRESENCIA DE H₂O₂ Y ÓXIDO DE MANGANESO

Cristian Valdés^a, Carlos Navarro^b, Claudia Campos^a y Jorge Villaseñor^a.

^aLaboratorio de Físico química, Instituto de Química de Recursos Naturales. Universidad de Talca

^bCentro de bioinformática y simulaciones moleculares CBSM, Universidad de Talca

Palabras claves: *Scavenger, regioselectividad, fenol.*

INTRODUCCIÓN

La disposición final de contaminantes industriales como el fenol en muchos tipos de actividades industriales como química, farmacéutica y petroquímica, están cada vez más reguladas por normas ambientales, por ende es muy necesario tener sistemas industriales eficientes para su eliminación. Uno de estos procesos es Oxidación Avanzada, basados principalmente en la generación *in situ* de oxidantes como los radicales hidropéroxido (HOO*), anión superóxido (O₂⁻) y radical hidroxilo (HO*) que destruyen completamente a los contaminantes en agua transformándola en sustancias inocuas (J.R. y cols., 1995). En el presente trabajo se estudió la descomposición de fenol usando MnO₂ como catalizador y H₂O₂ como agente oxidante. Además de la medición de los principales intermediarios generados por la oxidación de fenol los cuales son hidroquinona, catecol y resorcinol. Se analizó el efecto del *scavenger* alcohol isopropílico (IPA) para OH* y cloroformo (CF) para O₂⁻ sobre la descomposición de fenol en presencia del catalizador MnO₂. Se estudió la regioselectividad y se diseñó un modelo teórico para calcular energías de activación de los intermediarios hidroquinona (HQ), catecol (C) y resorcinol (R) el cual fue comparado con resultados experimentales.

EXPERIMENTAL

Estudio del efecto de los radicales OH* y O₂⁻: Se mezclaron por agitación constante fenol 50 ppm con H₂O₂ 0,3 M y catalizador MnO₂ 1 g/L en presencia de 250 mM de IPA o 2 mM de cloroformo según sea el caso. Todos los ensayos fueron realizados 25 °C, pH 6.8 (pH fenol) y a un volumen total de 100 mL en un reactor batch. Cálculo de Ea experimental: Se utilizó el método de las velocidades iniciales para medir aparición de los intermediarios H, C y R en reactor de flujo continuo doble camisa termorregulado a 5, 15, 25, 35 y 45°C. El catalizador MnO₂ generado a partir de una sal de nítrica y soportado en alúmina γ al 2%. Cuantificación de fenol y sus intermediarios: Se utilizó el equipo Perkin Elmer serie 200, detector UV λ 280 nm acoplado a un detector de fluorescencia Shimadzu Prominence RF-20-A/20AXS (λ_{emisión}=325; λ_{excitación}=280), columna Chromolith RP-18e 10-4.6 mm, Fase móvil H₃PO₄ 0.007 M (90 %), acetonitrilo (10 %), temperatura de columna 30 °C, flujo de 1 mL/min. Cálculo de Ea y Fukui a nivel teórico: Los análisis de estado de transición fueron realizados a nivel de la teoría funcional de la densidad (DFT), utilizando el método híbrido B3LYP con la base 6-31g(d) en el software Gaussian 09 en gas y agua. Para el agua se utilizó un modelo de solvente continuo polarizable.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Para poder estimar la regioselectividad teórica en la oxidación de fenol por el radical hidroxilo se utilizó análisis de Fukui. Los resultados indican que existe un orden de preferencia de ataque de radical en la molécula de fenol en el siguiente orden:

ortho<meta<para, coincidiendo con evidencia experimental. Se puede observar en la Figura 1 que la descomposición de fenol aumenta en presencia del catalizador MnO_2 y que ésta es disminuida notoriamente en presencia del *scavenger* IPA (OH^*), no sucediendo lo mismo con el *scavenger* CF (O_2^-). Estos resultados sugieren que la descomposición de fenol bajo estas condiciones es dependiente de la presencia del radical hidroxilo y no del radical superóxido.

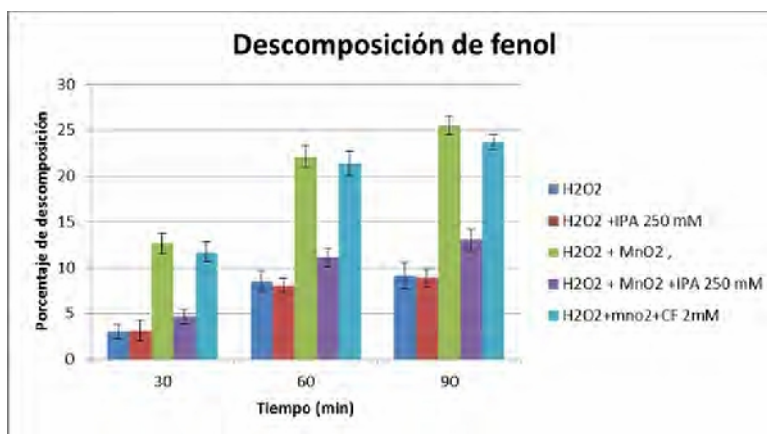


Figura 1: Descomposición de fenol en presencia de catalizador y scavengers.

En la tabla siguiente se resume los valores calculados de E_a experimentales y teóricos observándose plena coincidencia entre estos:

Tipo de ataque		Ea en fase gas kcal/mol	Ea en fase agua kcal/mol	Ea experimental kcal/mol
Para	Paso 1	0,504183823	0,01903240	1,231560927
	Paso 2	22,13761917	11,41963153	
Meta	Paso 1	1,77107923	1,705541037	7,574999857
	Paso 2	25,8932299	16,79868664	
Ortho	Paso 1	1,573078526	0,412284147	2,309201577
	Paso 2	19,1318984	12,98735693	

CONCLUSIONES

En este trabajo se puede concluir que la descomposición de fenol en presencia del agente oxidante H_2O_2 y el catalizador MnO_2 es llevada mayoritariamente por el radical hidroxilo y no el superóxido. También se puede concluir mediante análisis teóricos y experimentales que el intermediario más fácil de generar en la descomposición de fenol en presencia de radical hidroxilo y en estas condiciones es la hidroquinona, se sugiere mediante análisis teórico que este sería un mecanismo de 2 pasos.

AGRADECIMIENTOS A proyecto Innova código 13IDL2-23539.

REFERENCIAS

Hwang, S., S. G. Huling y S. Ko Chemosphere, 78 (2010) 563-568.
J.R., B., B. K.G., T. W. y T. Ch.A., Journal of Applied Chemistry, 73(1995) 627-637.

NUEVOS COMPUESTOS DE Pd(II) CONTENIENDO LIGANDOS P^N Y SU USO EN AMINOCARBONILACIÓN DE ARILHALUROS

Braulio Aranda^a, Pedro Aguirre^{*a}

a) Departamento de Química Inorgánica y Analítica, Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas, Universidad de Chile.

Mail: paguirre@ciq.uchile.cl

INTRODUCCIÓN

La aminocarbonilación de arilhaluros es una reacción que permite la obtención de productos de interés farmacéutico y comercial en química fina¹. Este trabajo informa la síntesis de complejos metálicos de Pd(II) que contienen ligandos P^N y su utilización como catalizadores homogéneos en la reacción de aminocarbonilación de arilhaluros. Compuestos similares han sido reportados previamente por nuestro grupo de investigación^{2,3}, los cuales muestran ser activos catalizadores en reacciones de hidrogenación y metoxycarbonilación de olefinas. En este estudio se informa la actividad catalítica de compuestos de Paladio que contienen ligandos P^N en aminocarbonilación de yodobenceno.

EXPERIMENTAL

Los ligandos P^N (fig. 1) fueron preparados utilizando sustratos derivados de la quinolina empleando técnicas de síntesis encontradas en la literatura⁴, las cuales fueron modificadas para lograr los objetivos propuestos en este trabajo. Los compuestos de Pd(II) conteniendo ligandos P^N fueron preparados siguiendo procedimientos descritos en la literatura³ y caracterizados mediante técnicas de RMN de ¹H y ³¹P.

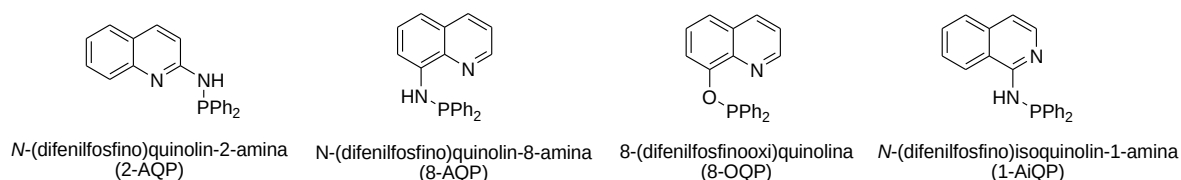


Figura 1. Ligandos P^N preparados para este trabajo.

La aminocarbonilación de yodo benceno se llevó a cabo en un autoclave de alta presión (30bar CO), utilizando Et₂NH como base nucleófila (fig.1). Para la reacción se estudiaron tanto sistemas *in situ* (utilizando Pd(OAc)₂ más ligando P^N)⁵ como complejos del tipo Pd(P^N)Cl₂; como ligando de prueba se utilizó PPh₃ con el objetivo de comparar el efecto del ligando PN en la estabilidad del intermediario metálico. De la reacción se obtuvieron dos productos, carboxamida (a) y cetocarboxamida (b). Los productos de la reacción fueron monitoreados por GC utilizando un detector FID y confirmados por GC-Masas.

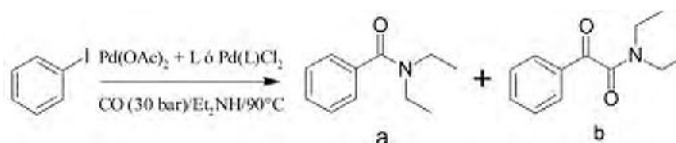


Fig.2 Aminocarbonilación catalítica de yodobenceno.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se logró preparar 3 nuevos ligandos P^N, derivados de la aminoquinolina (AQP) e isoquinolina (AiQP), y uno derivado de 8-oxoquinolininfosfina⁶. Las conversiones obtenidas y la selectividad de cada reacción son presentadas en la tabla 1. La selectividad es calculada mediante la relación de señales de ambos productos (a y b) observada vía GC. Los resultados obtenidos muestran mayor selectividad al producto dicarbonilado (b) con conversiones similares tanto *in situ* como con el catalizador previamente sintetizado. La selectividad de la reacción se ve afectada por la presencia de los ligandos P^N, observándose mayor selectividad para el compuestos Pd(1AiQP)Cl₂ con 86% para el producto(b). Por lo general se observan conversiones cercanas al 100% tras 3 horas de reacción con todos los sistemas estudiados, con selectividades sobre 60% hacia la formación de cetocarboxamida.

Entrada	Compuesto	Tiempo (h)	Conversión (%)	Selectividad	
				a	b
1	PPh ₃	2	96	29	71
2	2-AQP	3	99,2	14	86
3	8-AQP	3	99,4	16	84
4	1-AiQP	3	93,1	14	86
5	8-OQP	3	96	25	74
6	Pd(2AQP)Cl ₂	3	98,3	34	66
7	Pd(8AQP)Cl ₂	3	99	40	60
8	Pd(1AiQP)Cl ₂	3	98	14	86
9	Pd(8OQP)Cl ₂	3	99	34	66

Tabla 1. Conversiones obtenidas en la reacción deaminocarbonilación de yodobenceno.

CONCLUSIONES

Se preparó y caracterizó nuevos ligandos P^N derivados de aminoquinolina y sus correspondientes compuestos de Pd(II), los cuales fueron estudiados en la aminocarbonilación de yodobenceno. Los compuestos estudiados muestran altas actividades catalíticas, variando la quimioselectividad de acuerdo al sistema estudiado, aunque preferente a la formación de cetocarboxamida.

AGRADECIMIENTOS Proyecto FONDECYT 1120149 y beca CONICYT.

REFERENCIAS

- [1] Trzeciak, Z. *Coord. Chem. Rev.* (2005), 249, 2308.
- [2] B.Aranda et al.. *J. Chil. Chem.Soc.*, (2013), 3, 58.
- [3] P. Aguirre et al., *Dalton Trans.* (2007), 46, 5419.
- [4] R. Pattacini et al. *Chem. Eur. J.* (2007), 13, 10117.
- [5] E. Szanti-Pinteret al. *Steroids*, (2011), 76, 1377.
- [6] D. Benito-Garagorri et al., *Inorganica Chimica Acta* (2010), 363, 3674.
- [7] Z. Csók et al. *Tetrahedron* (2012), 68, 2657

HIDROGENACIÓN SELECTIVA DE P-CLORONITROBENCENO CON CATALIZADORES DE Pd SOPORTADO SOBRE MATERIALES DE CARBONO

Camila Rivera^a, A.B. Dongil^a, D.Ruiz^a, J.L.G.Fierro^b, P.Reyes^a

^aUniversidad de Concepción, Facultad Ciencias Químicas, Edmundo Larenas 129, Concepción, Chile.

^b Instituto de Catálisis y Petroleoquímica CSIC, Grupo de Energía y Química Sostenible, C/Marie Curie2, Canto Blanco, Madrid, España

Palabras claves: *hidrogenación, nitrocompuestos, paladio.*

INTRODUCCIÓN

Las aminas halo aromáticas son importantes intermediarios en la industria de la Química Fina. Su elevada producción impulsó el desarrollo de catalizadores heterogéneos para la hidrogenación quimioselectiva de halonitro compuestos, con el fin de sustituir las rutas sintéticas tradicionales las cuales son muy perjudiciales para el medioambiente. Aunque la activación de la N-O es relativamente fácil, el problema principal asociado con esta reacción es la acumulación de intermediarios y, dependiendo del metal, la escisión del halógeno. Los metales más estudiados han sido Ni, Pt y Pd, ofreciendo buenas actividades para esta hidrogenación, sin embargo, para lograr un alto rendimiento de la anilina deseada es necesario obtener adecuados tamaños de partícula [1]. Por otra parte, los materiales de carbono tienen un enorme potencial como soporte de catalizadores, principalmente debido a su estabilidad físico-química, morfología y textura. Los nanotubos de carbono (NTC) y el grafeno u óxido grafítico reducido (OGr) han llamado cada vez más atención a las aplicaciones catalíticas, por su alta superficie específica y particulares propiedades electrónicas. Por lo tanto, hemos investigado catalizadores de Paladio (1%) soportado sobre NTC y OGr y la influencia del método de síntesis de las nanopartículas en sus actividades catalíticas, las cuales fueron probadas en la hidrogenación de p-cloronitrobenceno (p-ClNB) hacia p-cloroanilina (p-ClAN).

EXPERIMENTAL

Oxido Grafítico (OG): Se preparó a partir de grafito sintético (Sigma-Aldrich) por el método de M. Hummers modificado[2]. Se empleó 1% en peso nominal para los catalizadores:

Pd/OG_{THF}Pd/NTC_{THF}: En un reactor de alta presión se sintetizan nanopartículas de paladio empleando Pd₂(dba)₃ en THF. Posteriormente las partículas son integradas al soporte por agitación durante 24 horas, finalmente se lava y seca en vacío a 50[°C].

Pd/OG_{EG} Pd/NTC_{EG}: En un matraz se agregan 300 [mg] de soporte con la cantidad correspondiente de Pd(acac)₃ en 60 [mL] de etilenglicol (EG) y 16 [mL] de H₂O y se agitó durante 2 horas a 100[°C]. Se filtró, lavó con etanol y finalmente se secó a 50[°C] en estufa con vacío.

Pd/OG_T: Se impregna durante 24 horas el soporte con una solución de Pd(acac)₃ en tolueno, el que luego es evaporado a 70 [°C]. El sólido es calentado en atmósfera inerte a 400 [°C] durante 2 [h] y finalmente se reduce en H₂ por 2[h] a 400[°C](T) previo a la reacción. **Pd/NTC, Pd/NTC_{ox} y Pd/CA:** Los catalizadores se prepararon por el método de impregnación a humedad incipiente empleando 1% en peso de Pd a partir sal Pd(acac)₃. La hidrogenación de p-ClNB se realizó en un reactor batch recubierto con un vaso de vidrio empleando 50 [mg] de catalizador en 25 [ml] de etanol, 0,2 [mol/L] de p-ClNB a temperatura ambiente y 20 [bar] de presión de H₂. Los productos se analizaron en un GC-MS Shimadzu QP 5050.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

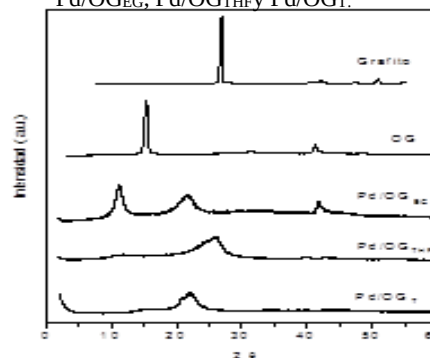
Los patrones de DRX indican que el tratamiento de oxidación aplicado al grafito fue exitoso pudiendo sintetizar óxido de grafito. El agudo peak en $15,6^\circ$ corresponde a la reflexión del plano (001) e indica que la estructura en capas de GO presenta una distancia entre láminas mayores que el grafito original debido a la adición de grupos epóxido e hidroxilo en los planos del material. Esto se confirmó con el análisis de infrarrojo donde se observaron las señales características de los hidroxilos a 3627, 3490, 1620 y 1383 $[\text{cm}^{-1}]$ y de los epóxidos a 1063 $[\text{cm}^{-1}]$. El patrón de difracción de OG sufrió modificaciones en los catalizadores preparados a partir de OG sugiriendo que la estructura del OG fue destruida formando otras estructuras de carbono. En la Tabla 1, se muestran los resultados más relevantes de XPS. Se observa que incluso con los suaves tratamientos de reducción empleados, la región Pd 3d_{5/2} presenta una contribución única que es debida a Pd⁰, excepto para Pd/OG_T donde también se observa una contribución debida a Pd⁺². En cuanto a la relación Pd/C los resultados indican que la muestra Pd/OG_{THF} presenta una mayor proporción de paladio superficial en contraste con los demás catalizadores que tan sólo presentan una décima parte respecto a este, siendo el más cercano Pd/NTC_{OX}. Las diferencias en la relación Pd/C se puede explicar por el distinto tamaño de partícula y probablemente por el contenido real de Pd. Los resultados de actividad, calculada al 50% de conversión, indican que los catalizadores preparados a partir de NTC fueron más activos que los preparados sobre OG, Además, Pd/NTC_{THF} y Pd/NTC_{EG} fueron más activos que Pd/NTC incluso considerando la carga nominal de Pd. El catalizador Pd/OG_T presentó muy baja conversión a tiempos largos y no pudo calcularse la actividad, probablemente por el encapsulamiento de las nanopartículas durante la síntesis del catalizador. En cuanto a la selectividad, todos los catalizadores fueron 100% selectivos a la formación de p-ClAN, excepto Pd/NTC_{OX} y Pd/CA en los que se observó la formación de anilina a partir de conversiones del 13-15%. Finalmente los catalizadores Pd/NTC_{THF}, Pd/NTC_{EG}, Pd/OG_{THF} y Pd/OG_{EG} fueron reutilizados en 3 ciclos mostrando una prometedora capacidad de reciclo.

Tabla 1: Energía de ligadura, relación Pd/C; resultados de reacción

Muestra	Pd 3d _{5/2}	Pd/C at	Actividad* [min ⁻¹]	Rendimiento p-ClAN 100%
Pd/OG _{THF}	335,0	0,010	6	100
Pd/OG _{EG}	335,1	0,002	10	100
Pd/OG _T	335,4 (73) 337,1 (27)	0,002	-	-
Pd/NTC _{THF}	335,7	0,072	23	100
Pd/NTC _{EG}	335,2	0,002	38	100
Pd/NTC	335,9	0,001	11	100
Pd/NTC _{OX}	335,7	0,007	49	78
Pd/CA	335,9	0,001	96	95

*Actividad calculada al 50% de conversión

Figura 1. Patrones DRX de Grafito, OG, Pd/OG_{EG}, Pd/OG_{THF} y Pd/OG_T.



CONCLUSIONES

Los métodos no convencionales de síntesis de NP's ofrecen catalizadores más activos en la reacción de hidrogenación del p-ClNB que los catalizadores preparados por impregnación.

AGRADECIMIENTOS FONDECYT 3130483

REFERENCIAS

- [1] N. Miyaura, A. Suzuki, Chemistry 95 (1995) 2457.
- [2] D.C. Marcano, D. V Kosynkin, J.M. Berlin, A. Sinitskii, Z. Sun, A. Slesarev, L.B. Alemany, W. Lu, J.M. Tour, ACS Nano 4 (2010) 4806.

ACTIVACIÓN REMOTA DE COMPLEJOS DE NÍQUEL CON ÁCIDOS DE LEWIS, USO EN POLIMERIZACIÓN DE ETILENO

René Rojas^{*a}, Oleksandra Trofymchuk^a, Manuel Escobar^a

^a Departamento de Química Inorgánica, Pontificia Universidad Católica de Chile, Santiago, Chile.
rrojasg@uc.cl

Palabras claves: Catálisis Homogénea, Níquel, Polimerización.

INTRODUCCIÓN

La base del desarrollo de nuevos catalizadores para diferentes procesos continua centrado en el diseño de compuestos orgánicos capaces de no solo estabilizar un centro metálico, sino que además pueda dar un gran control de la reactividad y selectividad de un proceso catalítico dado. La catálisis de olefinas es un ejemplo de esto, y una interesante serie de catalizadores diseñados a partir de ligandos similares a las alfa y beta diiminas que en su estructura contienen grupos como ciano, carbonilo u otros heteroátomos adicionales a los que se unen al centro metálico han sido reportados. La polimerización de olefinas a partir del tratamiento de estos complejos de níquel (II) con funcionalidades adicionales, con (Tris(pentafluorofenil)boro) $B(C_6F_5)_3$, revelan una nueva serie de compuestos llamados complejos zwitterionicos los cuales han demostrado ser mucho más activos que los complejos no activados de este modo. ⁽¹⁾ Una de las ventajas de estos sistemas, es que por la naturaleza básica de estas funcionalidades en el ligando, son capaces de interactuar con los cocatalizadores, ácidos de Lewis, usados en la polimerización de olefinas, por lo que la activación del complejo ocurre lejos de la trayectoria de inserción del monómero eliminando los problemas causados cuando se utilizan cocatalizadores derivados de MAO en donde es necesaria la descoordinación del contraanión para la inserción del monómero. En este trabajo se presenta la síntesis de nuevos complejos de níquel para polimerización de olefinas por activación remota y la caracterización de los polímeros obtenidos.

EXPERIMENTAL

Todas las reacciones fueron hechas en una cámara bajo atmosfera inerte, los reactivos utilizados son de procedencia comercial. Para la caracterización de los compuestos obtenidos se utilizaron los siguientes equipos; (RMN) Bruker DRX 400, (IR) espectrometro Bruker Vector-22. Las polimerizaciones, se realizaron en un reactor autoclave Parr de 100 mL, con tolueno como solvente y utilizando $B(C_6F_5)_3$ como cocatalizador. Estas se realizaron a temperaturas entre 40 – 90 °C, presión de 4,5 y 12,5 bar y agitación constante de 1000 rpm. Para todos los casos el tiempo de reacción es de 10 min a 20 min. Los polímeros fueron caracterizados por cromatografía de permeación en gel (GPC) en un sistema de alta temperatura (PL 220). Los puntos de fusion (T_m) y cristalinidad (%) fueron medidos en TA Instruments DSC (Q-20).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se sintetizó y caracterizó una serie de nuevos ligandos con funcionalidades básicas en sus estructuras, en primer lugar del tipo azocarboxamidas con funcionalidad (CO) y en segundo lugar, aril ciano betadicetiminatos con funcionalidad (CN). ⁽²⁾ Se obtuvo la sal de potasio de los correspondientes ligandos al hacerlos reaccionar con KH en THF. Luego se le adiciona el precursor de níquel $Ni(\eta^1-CH_2Ph)Cl(PMe_3)_2$ y $[Ni(\eta^3-(CH_2)_2Me)Cl]_2$ según corresponda,

para obtener los respectivos complejos de níquel. Además se caracterizaron los aductos formados a partir de la interacción del ácido de Lewis con el grupo ciano para los complejos betadictiminatos. Estudios de homopolimerización de etileno fueron llevado a cabo usando los compuestos obtenidos y se utilizó como cocatalizador $B(C_6F_5)_3$ (BCF). Dependiendo de las estructuras de los complejos y aductos fue posible obtener desde oligómeros, hasta polímeros ramificados de alto peso molecular. Para el caso del complejo **1** se observa obtención de polímero ramificado y una actividad máxima a 40°C de ~370 kg polímero/ mol Ni x h. Para el aducto **2**, se observó la obtención de oligómeros. Es importante destacar que no se observa formación de oligómeros al hacer reaccionar el complejo betadictiminato con 5 equivalentes de (BCF) en presencia de etileno antes de formar el aducto **2**, lo que muestra la importancia de la activación remota. En la **Figura 1** se muestran algunos de los compuestos obtenidos en este trabajo y su reactividad.

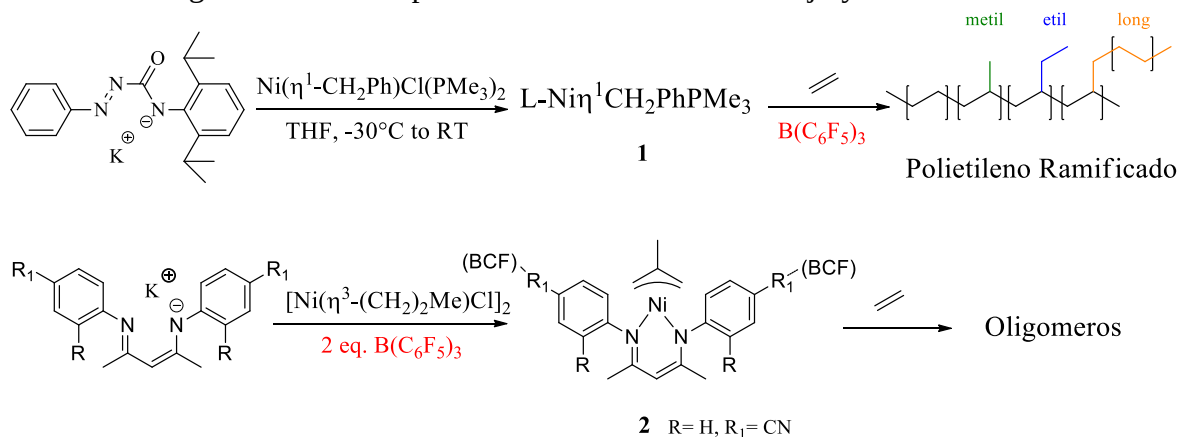


Figura 1. Ejemplo de los complejos, aductos y su reactividad frente a etileno

CONCLUSIONES

Se logró sintetizar y caracterizar complejos y aductos de níquel (II), los cuales resultaron ser activos para polimerizar etileno en presencia de $B(C_6F_5)_3$ como cocatalizador. Con estos compuestos se obtuvo desde oligómeros hasta polímeros de alto peso molecular, los cuales fueron aislados y caracterizados.

AGRADECIMIENTOS Proyecto FONDECYT 1130077; Beca CONICYT (M. Escobar, O. Trofymchuk); Nucleo Milenio Procesos Químicos y Catálisis NC120082 (CPC).

REFERENCIAS

- [1] B. Boardman, and G. C. Bazan, *Accounts of Chemical Research* **2009**, 42, 1597
- [2] O. S. Trofymchuk, D.V. Gutsulyak, C. Quintero, M. Parvez, C. G. Daniliuc, W. E. Piers, Rene S. Rojas, *Organometallics* **2013**, 32, 7323.

EFFECTO DEL SOPORTE EN CATALIZADORES DE RENIO EN LA HIDRODESINITROGENACIÓN DE QUINOLINA

Romina Bassi^a, Mirza Villarroel^a, Néstor Escalona^b, José Luis García Fierro^c, Catalina Pérez^d, Patricio Baeza^d

^a Universidad de Santiago de Chile, Facultad de Química y Biología, Santiago, Chile, Casilla 40.

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

^c Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC, Campus UAM, 28049 Madrid, Spain

^d Pontificia Universidad Católica de Valparaíso, Valparaíso, Chile, Casilla 4059.

Palabras claves: Hidrodesnitrogenación (HDN); soporte; quinolina.

INTRODUCCIÓN

La calidad del crudo petrolífero ha disminuido, conteniendo moléculas más pesadas que dificultan los actuales procesos de Hidrotratamiento (HT), en especial la Hidrodesulfuración (HDS) e Hidrodesnitrogenación (HDN). Por otro lado, las regulaciones ambientales han obligado a la industria del petróleo a reducir los niveles de nitrógeno y azufre presente en los combustibles. Para lograr cumplir con los niveles exigidos, es fundamental encontrar catalizadores que sean más activos para los procesos de HT que los catalizadores clásicos de Ni(Co)Mo/Al₂O₃. En este contexto, se ha reportado que el catalizador de ReS₂/γ-Al₂O₃ presenta una mayor actividad que un clásico catalizador de CoMo/γ-Al₂O₃ en la HDS de tiofeno [1]. Además, se ha señalado que la actividad de sulfuro de renio podría depender de la preparación, sulfuración y también de la naturaleza del soporte [1-3]. Con respecto a HDN, se han realizado diversas investigaciones, debido a que las moléculas nitrogenadas producen un envenenamiento de los catalizadores utilizados en el resto de los procesos de refinación del petróleo [4]. Considerando los aspectos anteriormente mencionados, el objetivo de este trabajo es estudiar el efecto del soporte (TiO₂, ZrO₂, SiO₂ y γ-Al₂O₃) en la HDN de quinolina utilizando sistemas catalíticos basados en sulfuro de renio.

EXPERIMENTAL

La preparación de los catalizadores de renio soportados se realizó mediante el método de impregnación húmeda como en estudios anteriores [3] y los soportes utilizados fueron ZrO₂, γ-Al₂O₃, TiO₂ y SiO₂. Los contenidos nominales fueron 0,5; 1,5 y 2,7 at nm⁻² y se caracterizaron por migración electroforética, adsorción-desorción de N₂, acidez potenciométrica y XPS. Los catalizadores fueron presulfurados como en estudios anteriores [5]. La reacción de HDN de quinolina se llevó a cabo bajo condiciones similares a las industriales, como en estudios anteriores [5], y se utilizó 0,2 g de catalizador Re/soporte. La determinación del contenido de nitrógeno total presente en la muestras antes y después de la reacción, se realizó en un equipo Antek MULTITEK®N. Para la identificación y cuantificación de los productos de reacción, se usó un cromatógrafo de gases (GC-FID), GC-2010 SHIMADZU.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Figura 1 se muestra la actividad HDN intrínseca (normaliza por el contenido de Re) de cada soportes a distintas temperaturas de reacción. En esta Figura se observa que la actividad depende del soporte utilizado e incrementa según: SiO₂<γ-Al₂O₃<ZrO₂<TiO₂. La

tendencia encontrada puede ser correlacionada por la dispersión de ReS_2 en cada soporte. Medidas de XPS están en desarrollo para estimar la dispersión del ReS_2 sobre la superficie de cada soporte. La Figura 2 muestra el rendimiento a propilciclohexano (PCH) y propilbenceno (PB) a 350 °C. Tendencias similares en el rendimiento a PCH y PB fueron observadas a otras temperaturas de reacción y otros contenidos metálicos. Ambos productos desnitrogenados están de acuerdo al mecanismo de conversión de la quinolina propuesto previamente [6]. En general todos los catalizadores presentaron bajos rendimientos a productos desnitrogenados, sugiriendo que los catalizadores de ReS_2 presentan un gran carácter hidrogenante. Estos resultados están de acuerdo a lo reportados previamente [5]. En esta Figura 2 se observa que los catalizadores soportados sobre TiO_2 y SiO_2 presentan el mayor rendimiento a productos PB y PCH, mientras que el ReS_2 soportado sobre ZrO_2 presenta el menor rendimiento. El menor rendimiento a los productos desnitrogenados, sugieren que el ReS_2 tiene un mecanismo de reacción diferente sobre este soporte. Estos cambios de mecanismo pueden ser debido a la participación de los sitios ácidos de soporte, medidas de fuerza ácida están en desarrollo para confirmar esta tendencia.

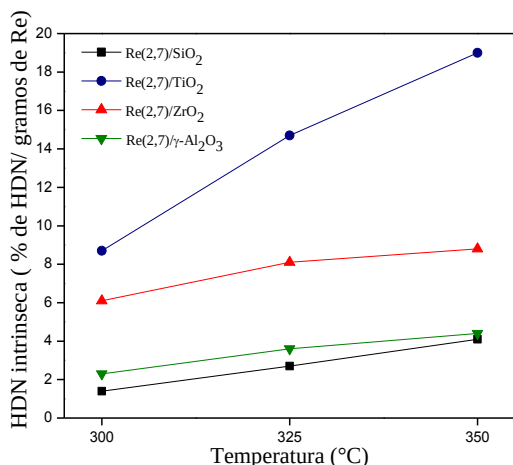


Figura 1: Actividad HDN (%) de catalizadores Re/soporte a distintas temperaturas.

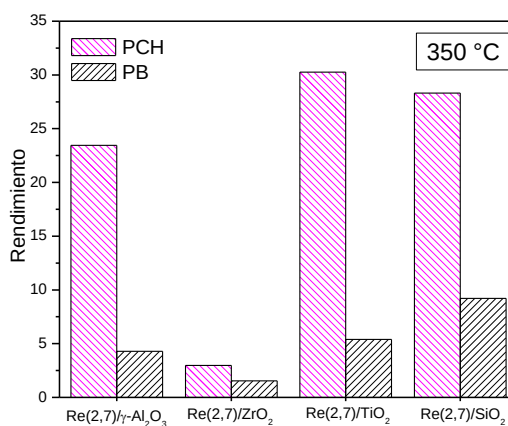


Figura 2: Rendimiento de Quinolina a PCH y PB utilizando catalizadores de Re/soporte a 350 °C

CONCLUSIONES

Los resultados de conversión de quinolina muestran claramente que el soporte no solo modifica la actividad de HDN del ReS_2 , sino que también modifica los sitios activos.

AGRADECIMIENTOS Proyecto FONDECYT 1130749.

REFERENCIAS

- [1] N. Escalona, M. Vrinat, D. Laurenti, F.J. Gil Llambías, Appl. Catal. A: Gen. 322 (2007) 113-120.
- [2] D. Laurenti, K.T. Ninh Thi, N. Escalona, L. Massin, M. Vrinat, F.J. Gil Llambías, Catal. Today 130 (2008) 50-55.
- [3] C. Sepúlveda, V. Belliere, D. Laurenti, N. Escalona, R. García, C. Geantet, M. Vrinat, Appl. Catal. 393 (2011) 288-293.
- [4] H. Farag, M. Kishida, H. Al-Megren, Appl. Catal. A: Gen. 469 (2014) 173 –182.
- [5] R. Bassi, E. Camú, M. Villarroel, F.J. Gil-Llambías, N. Escalona, P. Baeza “Renio o Wolframio como Hidrogenante en la HDN de Quinolina Mediante la Utilización de Sistemas Catalíticos de Lechos Apilados”, CICAT, Colombia (2014).
- [6] S. Chouzier, M. Vrinat, T. Cseri, M. Roy-Auberger, P. Afanasiev, Appl. Catal. 400 (2011) 82-90.

EFFECTO DEL CONTENIDO DE POTASIO Y NATURALEZA DEL SOPORTE EN LA REACCIÓN DE COMBUSTIÓN DE NEGRO DE HUMO

Daniela Salinas^a, Gina Pecchi^a, Eduardo J Delgado^a; Ximena Garcia^b

^a Facultad de Ciencias Químicas, ^b Facultad de Ingeniería, Universidad de Concepción, Chile

Palabras claves: *potasio, óxidos mixtos, negro de humo*

INTRODUCCIÓN

Las especies emitidas durante la combustión de combustibles de origen fósil, han causado un crecimiento exponencial del material particulado presente en la atmósfera. En particular, el material particulado que resulta de la combustión incompleta del diésel (conocido también como hollín), tiene una composición variable dependiente de la fuente que lo emita, se deposita en los filtros de los motores de vehículos, y además origina graves problemas a la salud [1]. Para quemar este material a las condiciones existentes en los tubos de escape de los vehículos, se utilizan catalizadores. Los catalizadores más frecuentemente utilizados son metales alcalinos o alcalino térreos, destacándose el potasio como fase activa. La ventaja de utilizar potasio como fase activa para la reacción de combustión del hollín se debe a su capacidad de formar especies de elevada volatilidad, que favorecen la eficiencia del punto de contacto triple, entre el catalizador, el reactante sólido y el O₂ (g).

EXPERIMENTAL

Para estudiar el efecto de la naturaleza del soporte, se prepararon catalizadores básicos de K soportados en óxidos mixtos de CeO₂-Al₂O₃ y La₂O₃-Al₂O₃. Para normalizar la evaluación catalítica se utilizó un contenido en masa de metal (K) de 3 átomos de K por nm² y negro de humo (NH) como molécula modelo del hollín.

Óxidos mixtos con contenidos de 3 y 5% CeO₂-Al₂O₃ y La₂O₃-Al₂O₃ se prepararon a través del método sol-gel, utilizando tri-secbutóxido de aluminio y los correspondientes acetilacetatos como precursores de Al₂O₃, CeO₂ y La₂O₃. La disolución resultante se mantuvo en reflujo, bajo agitación a 70°C en presencia de agua destilada y etanol, manteniendo la razón agua/etanol constante. El material obtenido es secado y calcinado a 600°C durante 6 h y posteriormente incorporado el K, a través de impregnación húmeda con KNO₃ seguido de calcinación a 600°C. La caracterización de los óxidos mixtos y de los catalizadores se realizó por AAS, isotermas de adsorción de N₂ a 77K, DRX, TPR, DTP-O₂ y XPS. La evaluación catalítica, utilizando 8.0 mg de una mezcla 4:1(masa) de catalizador con NH macerados en contacto íntimo, se lleva a cabo en una termobalanza bajo un flujo de mezcla 12.5%O₂/He a 100 mLmin⁻¹ desde temperatura ambiente hasta 700°C, a tres velocidades de calentamiento distintas (5, 10 y 20°Cmin⁻¹).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados de área superficial BET, indican que el método sol gel permite preparar óxidos mixtos con elevada superficie específica, la que disminuye notablemente con la posterior incorporación del K (Tabla 1). Esta disminución es más significativa para el óxido mixto 5%La₂O₃-Al₂O₃. Debido a los valores similares de superficie de los óxidos mixtos, el contenido de 3 átomos por nm² corresponde a valores cercanos al 10% de K. Los resultados de AAS muestran un contenido de 9% K, cercano al nominal, lo que indica que durante la síntesis, no existe pérdida de K por volatilización. Los DRX muestran los picos de

difracción de CeO₂ (43-1002) para los contenidos de 3 y 5% de CeO₂, sin embargo, el La₂O₃ (22-0369) sólo se detecta por DRX para el contenido de 5% de La₂O₃. Con respecto a la fase activa de K, se detecta K₂O (77-2151) sólo para el catalizador K/5%La₂O₃-Al₂O₃. Debido a que AAS indica prácticamente el mismo contenido de potasio en todos los catalizadores, este resultado indica que la menor dispersión de K₂O corresponde a K/5%La₂O₃-Al₂O₃. En los otros catalizadores, el potasio puede estar altamente disperso, amorfo o parcialmente incorporado al soporte.

Tabla 1. Resultados de caracterización y actividad catalítica

Catalizador	S _{BET} , m ² g ⁻¹		TPR, μ molg ⁻¹	BE, ev K 1s	T _m , °C
	sin K	con K			
K/3%La ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃	486	123	4.5	293.6	480
K/5%La ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃	490	35	6.2	292.8	472
K/3%CeO ₂ -Al ₂ O ₃	502	103	5.3	293.6	480
K/5%CeO ₂ -Al ₂ O ₃	475	92	4.2	293.6	480

Los gráficos de TPR de los óxidos puros no muestran señales de reducción, indicando que son no reducibles bajo esas condiciones experimentales. Los catalizadores de K muestran un pico único de reducción, ancho y similar entre ellos, con ligeras diferencias en el máximo del pico y área bajo la curva. El catalizador de K/5%La₂O₃-Al₂O₃, es el que presenta el mayor consumo de hidrógeno. Los resultados de DTP de oxígeno, también muestran perfiles muy similares, oxígenos fisisorbidos, anchos y desplazados a mayor temperatura (140°C). Los resultados de XPS son concordantes con los DTP-O₂, que indican la misma naturaleza química de los oxígenos superficiales en todos los catalizadores (O 1s BE= 531.6 e.v.), que corresponden a hidroxilos débilmente unidos a la superficie [2]. Sin embargo, se obtienen diferencias en las energías de ligadura de K (Tabla 1). El desplazamiento de K/5%La₂O₃-Al₂O₃ a menores valores de BE indica mayor facilidad para extraer los electrones y por lo tanto, un comportamiento más aniónico del potasio en el óxido. Los resultados de la evaluación de actividad catalítica, informados como la temperatura de máxima combustión (T_m) se muestran en la Tabla 1. Los resultados no muestran diferencias notables de actividad, sin embargo, la mayor actividad catalítica corresponde al catalizador de menor dispersión metálica de K₂O.

CONCLUSIONES

El catalizador K/5%La₂O₃-Al₂O₃ presentó la mayor actividad catalítica. Resultado que no puede ser explicado por la dispersión de K₂O, que en este catalizador resultó la menor. Se estudia el efecto de otras propiedades, como por ejemplo, la basicidad del soporte.

AGRADECIMIENTOS Proyecto FONDECYT 1130005.

REFERENCIAS

- [1] M.A. Peralta, Journal of Catalysis, 242 (2006) 118-130.
- [2] J.Ch. Dupin, D.Gonbeau, Ph.Vinatier, A.Levasseur, Phys.Chem.Chem. Physics, 2 (2000) 1319-1324.

ADSORCION DE OXIDO NITRICO EN CATALIZADORES DE M/Cu/(Y,Gd,Sm)CeO₂ (M=Na,K,Rb,Li)

Sichem Guerrero^a, Gonzalo Águila^b, Paulo Araya^b

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

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

Palabras Claves: *adsorción de NO, oxidación de NO, Cu/CeO₂.*

INTRODUCCIÓN

Un conocido problema con los motores con ciclo Diesel es que producen altas cantidades de especies NO_x, las cuales poseen un alto carácter corrosivo. Entre las diferentes alternativas para reducir estas emisiones se encuentra la Adsorción y Reducción de NO_x (NSR). Esta tecnología se basa en un material sólido para primero adsorber los NO_x y luego descomponerlos en ciclos sucesivos. En trabajos anteriores hemos demostrado que catalizadores basados en cobre son activos en la adsorción de NO [1-3]. En el presente estudio se explora la incorporación de diferentes metales básicos del Grupo I (Li, Na, K y Rb) a catalizadores de cobre soportados en CeO₂ y su actividad en el almacenamiento de NO bajo condiciones pobres. Además y a fin prevenir la caída del área del soporte luego de la adición del álcali y de la etapa de calcinación, se estudia la adición de Y, Sm y Gd al soporte CeO₂ durante su etapa de preparación

EXPERIMENTAL:

Una serie de catalizadores metal-CeO₂ fueron preparados usando un método sol-gel obteniéndose 16 catalizadores, los cuales se denotan M/Cu/Ce, M/Cu/YCe, M/Cu/SmCe, M/Cu/GdCe, siendo M= Li, Na, K y Rb.

Los experimentos de adsorción se condujeron en un reactor de cuarzo tipo flujo pistón con una razón masa catalizador /flujo volumétrico de alimentación de 0.5 g·s·cm⁻³ (GHSV ≈ 8000 h⁻¹) y a 250°C. Los gases a la salida del reactor fueron monitoreados con un espectrómetro de infrarrojo de rango medio (Shimadzu, IRPrestige21) equipado con una celda de gases de largo equivalente de 2.4 metros (Pike).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN:

A modo de referencia se estudió un catalizador de Pt/Ba/Al₂O₃, el cual es usualmente usado como adsorbente de NO. Se observó que con la excepción del catalizador Na/Cu/Ce, todo el resto de catalizadores muestra una actividad mayor que el catalizador de referencia Pt/Ba/Al₂O₃. Resultados de infrarrojo in-situ (no mostrados) evidencian la formación de nitratos y nitritos en la superficie del catalizador a medida que ocurre la reacción de adsorción. Según estos resultados, la fase de cobre en estos catalizadores estaría oxidando al NO hacia NO₂ y posteriormente el NO₂ es adsorbido formando especies de nitratos y nitritos, posiblemente en la fase alcalina del catalizador.

CONCLUSIONES:

Catalizadores de cobre soportados en óxido de cerio estabilizado con distintos metales y promovidos con metales alcalinos del Grupo 1, son altamente activos en la adsorción de NO. La adsorción de NO da lugar a la formación de nitratos y nitritos en la superficie de los catalizadores.

AGRADECIMIENTOS:

Se agradece el financiamiento a FONDECYT, proyecto regular 1130221.

REFERENCIAS:

1. S. Guerrero, I. Guzman, G. Aguila, P. Araya, Catal. Commun. 11 (2009) 38.
2. S. Guerrero, I. Guzman, G. Aguila, B. Chornik, P. Araya, Appl. Catal. B 123-124 (2012) 282.
3. S. Guerrero, G. Aguila, P. Araya, Catal. Commun. 28 (2012) 183.

EFFECTO DEL METAL EN LA HIDROGENACIÓN DE CETOPANTOLACTONA SOBRE NANOPARTÍCULAS EN SiO₂.

Héctor Oliva, Ariel Sánchez, Mauricio Ávila, Claudio Mella, Doris Ruiz*.

Facultad de Ciencias Químicas, Universidad de Concepción, Concepción, Chile, 4070371

Email: hectoroliva@udec.cl, doruiz@udec.cl.

Palabras claves: *Cetopantolactona, Nanopartículas, Hidrogenación*

INTRODUCCIÓN

La obtención de compuestos en el área de Química Fina, requiere de procesos catalíticos altamente efectivos en actividad y selectividad. Esto se consigue utilizando catalizadores con propiedades específicas dependiendo del tipo de reacción, en lo posible que actúen en una sola etapa y que sean de fácil recuperación y reutilización.

En la última década la catálisis heterogénea ha planteado diversos métodos de obtención de sólidos que permiten obtener productos de alto valor agregado. Uno de los métodos más prominentes corresponde a la utilización de nanopartículas inmovilizadas con propiedades superficiales específicas. Esta obtención de clusters metálicos se realiza mediante una reducción química controlada desde precursores metálicos reducibles [1-2].

Este trabajo presenta resultados catalíticos del efecto de la naturaleza del metal en la síntesis e inmovilización de nanopartículas de Rh, Pt, Ir y Pd utilizando H₂ como reductor. Esta síntesis permite obtener bajos diámetros metálicos y superficies activas en la hidrogenación de cetopantolactona que genera un producto intermediario de la síntesis del ácido pantoténico (vitamina B5) comercializado como fármaco para la formación de anticuerpos y tratamiento de anemia, entre otras [3].

EXPERIMENTAL

La síntesis de nanopartículas de Rh, Pt, Ir y Pd se realizó por reducción con H₂ desde los precursores [Rh(μ -OMe)(COD)]₂, [Pt₂(dba)₃], Ir(acac)₃ y Pd(NO₃)₂xH₂O respectivamente [1-2]. La síntesis de nanopartículas de Rh, Pt e Ir se realizó en THF seco y de Pd en H₂O, posteriormente se ha adicionado una cantidad adecuada en SiO₂ seca para obtener catalizadores al 1% en metal.

La caracterización de los catalizadores se realizó mediante estudios de isothermas de adsorción-desorción de N₂ a 77 K, TEM, XRD, TGA y XPS.

El comportamiento catalítico en cetopantolactona se estudió a 25 °C y 40 bar de H₂ en un reactor *batch* en 50 mL de tolueno destilado y 100 mg de catalizador. La relación molar sustrato/metal fue de 100:1. El análisis de reactantes y productos fue determinado a través de un GCMS clarus 680 acoplado a SQ8T-headspace.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las técnicas de caracterización permiten evaluar los sólidos respecto a sus diferencias en diámetros metálicos y composición superficial, además permite comprobar la efectividad del método de reducción desde precursores organometálicos hidrogenables.

Los catalizadores 1%M/SiO₂ (M= Rh, Pt, Ir y Pd) son activos en la hidrogenación de cetopantolactona. La actividad catalítica respecto a conversión (ver figura 1) está directamente relacionada con la naturaleza del metal. Los catalizadores de 1%Ir/SiO₂ y

1%Pt/SiO₂ actúan activa y selectivamente en la hidrogenación de sustratos con insaturaciones C=O, polarizando el enlace y activando la molécula para su hidrogenación.

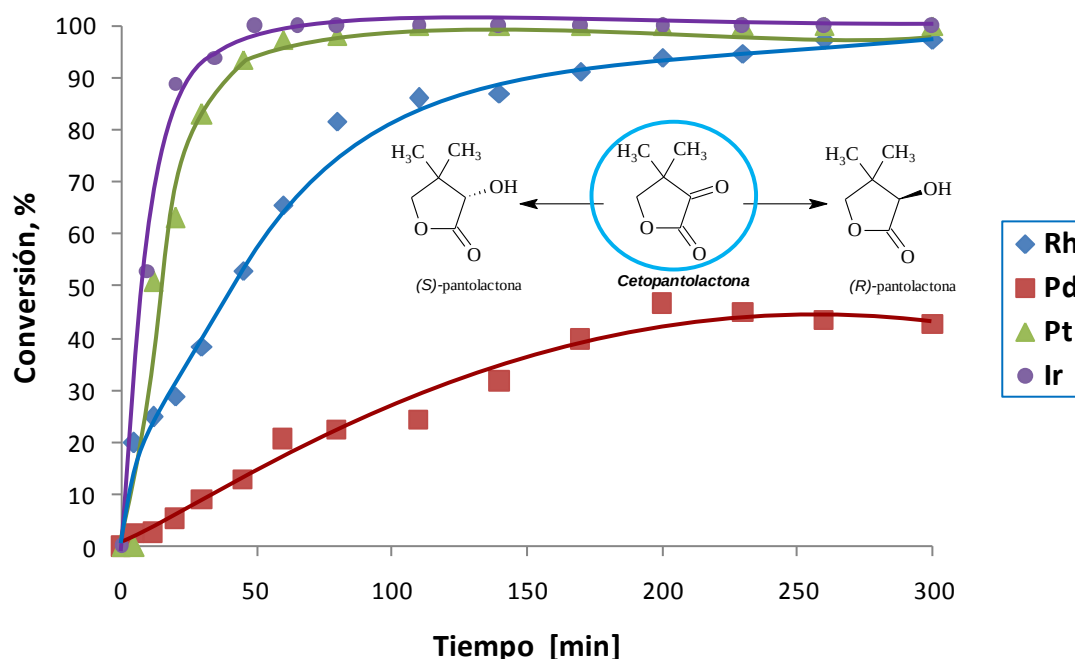


Figura 1. Evolución de la conversión de cetopantolactona en el tiempo para catalizadores 1%M/SiO₂, donde M= Rh, Pd, Pt e Ir.

En compuestos carbonílicos la reducción total del metal, incluso puede disminuir la actividad debido a que pequeñas cantidades de óxidos metálicos podrían polarizar los enlaces insaturados. Los catalizadores de Pd y Rh son activos, sin embargo, su actividad es elevada en reducción de compuestos con insaturaciones C=C.

CONCLUSIONES

El método de reducción desde precursores lábiles permite obtener diámetros metálicos menores a 5 nm y elevado contenido del metal reducido en los catalizadores.

La naturaleza del metal influye en la actividad de los sólidos obtenidos. La actividad catalítica en reacciones de hidrogenación de compuestos carbonílicos, como cetopantolactona, aumenta en catalizadores de Pt e Ir. Estudios en otros sustratos utilizando estos catalizadores de Pd y Rh permiten concluir que los sólidos son activos en sustratos insaturados del tipo C=C debido al estado altamente reducido del metal.

AGRADECIMIENTOS Proyecto FONDECYT INICIACIÓN 11121631 y FONDEQUIP 120096.

REFERENCIAS

- [1] D. Ruiz, M. Oportus, C. Claver, J.L.G. Fierro, P. Reyes, Curr. Org. Chem. 16, (2012) 2754.
- [2] A. Roucoux, J. Schulz, H. Patin, Chem. Review, 102, (2002) 3757.
- [3] T. Martinek, T. Varga, K. Balázsik, G. Szöllösi, F. Fülöp, M. Bartók, J. Catal., 255, (2008) 296.

ESTUDIO DE LA ELIMINACIÓN DE 4 – NITROFENOL EN MATRIZ ACUOSA, MEDIANTE ADSORCIÓN SOBRE CARBON ACTIVO.

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

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

^bUniversidad de Santiago, Facultad de Química y Biología, Casilla 40, Correo 33, Santiago

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

Palabras claves: *Adsorción, 4-Nitrofenol, π -complejación*

INTRODUCCIÓN

Los compuestos fenólicos o más específico los compuestos nitro-aromáticos son denominados contaminantes primarios o prioritarios por la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (EPA) ya que exhiben alta toxicidad, alta estabilidad y carácter cancerígeno. Estos compuestos, debido a su amplio uso, se han convertido en un problema ambiental por poner en peligro los distintos ecosistema [1,2]. Los principales contaminantes de la hidrósfera son derivados de la industria petroquímica y su detección en aguas residuales se realiza principalmente a través de un índice fenólico total, sin hacer distinción en los diferentes tipos de compuestos fenólicos, utilizando el método de la 4-aminoantipirina (4-AAP) que es insensible para la determinación de compuestos fenólicos sustituidos en la posición *para*- del anillo aromático, por tener desactivada la posición para las reacciones de copulación[3]. Por lo que analizando esta desventaja, y considerando al 4-Nitrofenol (4-NF) como un contaminante prioritario, por ser uno de los productos de degradación más importante de los plaguicidas, y teniendo en cuenta que la eliminación eficiente de compuestos fenólicos se ha convertido en una necesidad urgente, es que el objetivo de este trabajo es estudiar la eliminación de 4-NF en matriz acuosa mediante el método de adsorción (batch y continuo) utilizando carbón activo como adsorbente, el cual ha sido modificado con distintos contenidos de níquel.

EXPERIMENTAL

Las muestras de Ni(x) (x= 2, 4, 6%) soportado en carbón activo se prepararon por impregnación húmeda, posteriormente fueron secadas a 100°C por 12 h, siendo finalmente calcinadas a 300°C por 4 hrs. Estas muestras fueron caracterizadas mediante adsorción – desorción de N₂, acidez superficial y migración electroforética (ME). La determinación de la adsorción de 4-NF, se realizó en un sistema batch con agitación durante 8 hrs considerando un tiempo regular de toma de muestra de 40 minutos, posteriormente se utilizó un sistema continuo el que consta de un reactor pyrex de lecho fijo vertical bajo las mismas condiciones de estudios anteriores [4, 5], en donde la recolección de las muestras se realizó en intervalos de 5 minutos. Cada una de las muestras recolectadas fue medida en un espectrofotómetro Shimadzu UVmini-1240 a una longitud de onda de 318nm. La determinación de la capacidad de adsorción (C.A.) de los materiales estudiados, se realizó en el caso del sistema batch mediante el cálculo de la diferencia de concentración registrada en relación a la concentración de la alimentación, y para el sistema continuo mediante la integración del área bajo la curva de adsorción.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados de área BET muestran una disminución máxima de un 4% en el área específica del carbón activo al incorporar el metal [6], lo que se debe a la deposición de este sobre la superficie del adsorbente. En la tabla 1 se muestra los resultados de caracterización de fuerza ácida y migración electroforética para los distintos adsorbentes utilizados. Se observa que al incorporar el metal la acidez del adsorbente aumenta, pasando de sitios muy débiles a sitios débiles para el contenido de 6%, esto se debe principalmente a que el metal incorporado aumenta la fuerza ácida. Además, se muestran los Puntos Isoeléctricos (PIE), los Punto de Carga Cero (PCC) y la fracción de superficie cubierta (X_M) de los adsorbentes estudiados en este trabajo, observando un aumento en los PCC y X_M , al aumentar el contenido porcentual de Ni, esto también se justifica en el aumento de la densidad de sitios ácidos que pese a que disminuye en el contenido 6%, muestra que el metal está distribuido muy disperso en la superficie.

Tabla 1: Resultados de caracterización de adsorbentes estudiados

Adsorbente	Fuerza ácida		ME		C.A. (mg 4-NF g Ads ⁻¹)	
	F.A. (mV)	Sitios ácidos (mEqg ⁻¹)	PIE o PCC	X_M	Batch	Continuo
CA	-152,0	1,77	3,67	--	12,4	5,5
Ni(2)/CA	-109,5	2,13	4,50	0,12	11,9	31,3
Ni(4)/CA	-104,6	2,35	5,76	0,31	12,3	27,0
Ni(6)/CA	-57,1	1,12	7,92	0,62	11,3	19,6

Los resultados de capacidad de adsorción (C.A.) para ambos sistemas, muestran que aún en ausencia de un metal, el carbón activo permite la adsorción del 4-NF, lo cual se debe a los grupos superficiales,

así como también por la gran área específica que posee este material. Al incorporar el metal, no se observan cambios significativos en la C.A. para el sistema batch, probablemente debido a que existen fenómenos difusionales que pueden afectar este tipo de sistemas, por otro lado, para el sistema continuo existe un aumento apreciable en la C.A., la cual depende de la cantidad de metal incorporado sobre la superficie del adsorbente, así a medida que aumenta el contenido se observa una disminución en la C.A., lo que puede deberse a que la incorporación del metal bloquea algunos grupos superficiales del adsorbente. La máxima C.A. se observa a un contenido de 2%, debido a que se favorece la retrodonación electrónica entre el metal y el anillo aromático del 4-NF

CONCLUSIONES

Para el sistema batch, la incorporación de Ni en carbón activo no provoca un aumento en la C.A. debido probablemente a problemas difusionales generados en el proceso, por otro lado para el sistema continuo, al incorporar el metal se genera un aumento en la adsorción de 4-NF para los tres contenidos estudiados, este aumento se debe a la capacidad del níquel para llevar a cabo la adsorción mediante π -complejación.

AGRADECIMIENTOS Proyecto FONDECYT 1140808.

REFERENCIAS

- [1] EPA (Environmental Protection Agency). "Ambient water quality for nitrophenols". EPA- 440/5 80-063, Washington, DC, USA.(1980) [2]M. Houari, B. Hamdi, O. Bouras, J.C. Bollinger, M. Baudu. Chem. Eng. J. 255 (2014) 506–512. [3] E.F. Mohler, L.N. Jacob. Anal. Chem., 29 (1957) 1369-1374. [4] P. Baeza, G. Aguila, F. Gracia, P. Araya., Catal. Comm. 9 (2008) 751-755. [5] P. Baeza, G. Aguila, G. Vargas, J. Ojeda, P. Araya Appl. Catal. B 111-112 (2012) 133-140. [6] F. Aparicio, E. Camú, M. Villarroel, N. Escalona, P. Baeza. J. Chil. Chem. Soc., 58, 4 (2013) 2057-2060.

EFFECTO INHIBITORIO DE MOLECULAS REPRESENTATIVAS DEL BIO-OIL EN LA CONVERSION DEL 2-METOXIFENOL SOBRE EL CATALIZADOR ReOx/SiO₂

Katherine Leiva^a, Catherine Sepulveda^a, Rafael Garcia^a, Nestor Escalona^a.

^a Universidad de Concepción, Facultad de Ciencias Químicas, Casilla160C, Concepción, Chile

Palabras claves: *Inhibición. Hidrodesoxigenación. Guaiacol.*

INTRODUCCIÓN

El bio-oil proveniente de la pirólisis de la biomasa, tiene el potencial de ser una fuente alternativa de combustibles y de compuestos químicos con un alto valor agregado. Sin embargo, este bio-oil debe ser refinado antes de su aplicación, debido a su alto contenido de grupos oxigenados, haciendo que sea térmicamente inestable, corrosivo y que posea una tendencia a polimerizar al exponerse al aire. Por lo tanto, la eliminación del oxígeno del aceite pirolítico y la reducción de la masa molecular, es primordial para mejorar sus propiedades como: poder calorífico, estabilidad térmica, volatilidad y la miscibilidad con el petróleo [1]. Existen varias rutas para mejorar los aceites de la pirólisis, pero últimamente, la Hidrodesoxigenación (HDO) se ha considerado como la manera más directa y eficaz para la remoción selectiva de oxígeno [2]. La molécula de guaiacol (2-metoxifenol) ha sido ampliamente utilizada como compuesto representativo de la fracción lignocelulósica para elucidar la eficiencia de los catalizadores en las reacciones de HDO [2]. Sin embargo, el bio-oil es una mezcla altamente compleja, por lo que otras moléculas representativas del bio-oil deben ser consideradas como competidores en el proceso de adsorción del guaiacol. Moléculas como Benzaldehído y ciclopentanona son altamente representativas de los aldehídos aromáticos y de los compuestos cetónicos típicos presentes en el bio-oil. Por lo tanto, en este trabajo, se plantea estudiar el efecto que provoca la presencia de otras moléculas representativas del bio-oil (benzaldehído y ciclopentanona) en la actividad catalítica del catalizador ReOx/SiO₂ para la reacción de conversión del 2-metoxifenol.

EXPERIMENTAL

Antes de llevar a cabo los estudios del efecto inhibitorio, se determinó la actividad catalítica y selectividad de los productos de reacción en la conversión de guaiacol, benzaldehído y ciclopentanona de forma independiente. Para el estudio inhibitorio entre guaiacol/benzaldehído y guaiacol/ciclopentanona, se añadieron 0,232 molL⁻¹ de guaiacol y se adicionaron distintas cantidades del compuesto seleccionado (0,06 – 0,25 molL⁻¹) para cada reacción. El catalizador ReOx/SiO₂, se preparó por el método de impregnación por llenado de volumen de poro. Las medidas de actividad catalítica, se llevaron a cabo en un reactor tipo batch a 5 MPa de presión de H₂ y 300°C. Se emplearon 50 mg de catalizador, dodecano como disolvente y hexadecano como estándar interno. La evolución de la reacción se siguió en función del tiempo, tomando muestras periódicamente durante un periodo de 4h y se determinó la velocidad inicial para cada sistema. Los productos de reacción fueron identificados en un cromatógrafo de gases (Perkin Elmer - Clarus 680) acoplado a un GCMS-SQ8T y cuantificados en un cromatógrafo de gases (Perkin-Elmer - Clarus 400).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se estudió la conversión de guaiacol, benzaldehído y ciclopentanona sobre el catalizador ReOx/SiO_2 como compuestos modelos del bio-oil. La evolución de la reacción se observa en la Fig. 1, mostrando que el benzaldehído y la ciclopentanona son rápidamente transformados, siendo mucho más reactivos que el guaiacol. El benzaldehído fue 3,5 veces más activo que el guaiacol, siendo tolueno el producto principal de reacción. En comparación al benzaldehído, la ciclopentanona fue 6,7 veces más activa que el guaiacol, siendo rápidamente transformado a ciclopenteno. Estos resultados están de acuerdo a lo reportado en literatura previamente [3-4].

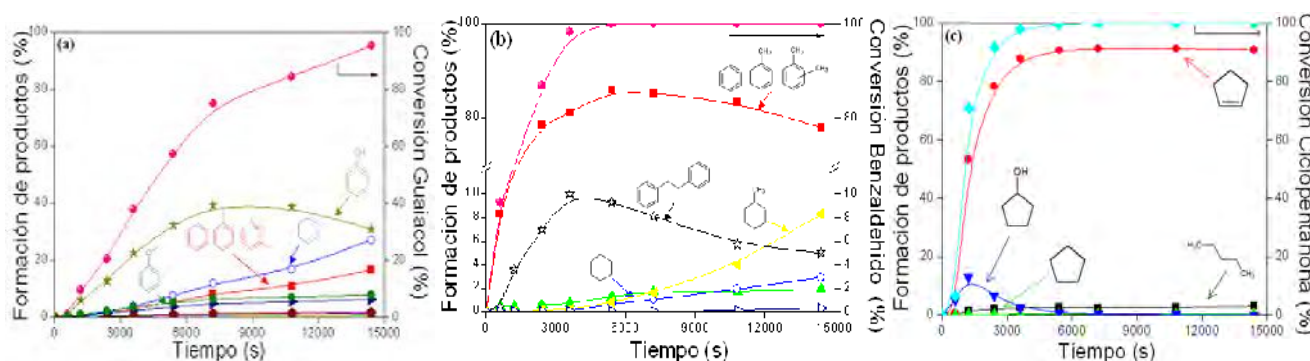


Figura 1: Evolución de los reactantes y productos durante el curso de transformación del: Guaiacol (a), Benzaldehído (b), Ciclopentanona (c).

En relación a los experimentos competitivos, estos se llevaron a cabo con la misma cantidad inicial de concentración de guaiacol ($0,232 \text{ mol L}^{-1}$) e incrementando las cantidades del segundo compuesto. Estos resultados se observan en la Fig. 2, mostrando claramente que la presencia de otros compuestos, afecta la velocidad de transformación del guaiacol, siendo mucho más inhibitorio la presencia de la ciclopentanona a diferencia del benzaldehído, lo cual se puede atribuir a que gran parte de la transformación del benzaldehído ocurre por una reacción térmica, lo que genera una menor competencia por el sitio activo presente en el catalizador para la transformación del guaiacol. Además, a partir de estos resultados de velocidad se plantearon mecanismos de inhibición basados en el modelo de Langmuir-Hinshelwood para explicar la tendencia encontrada.

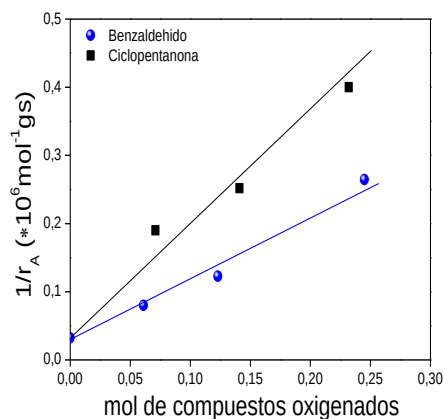


Figura 2: Velocidad inicial de transformación del 2-metoxifenol en función de la concentración del inhibidor.

AGRADECIMIENTOS Proyecto FONDECYT 1140528, Proyecto PFB-27, Red Doctoral REDOC.CTA, Proyecto MINEDUC UCO1202 y Beca CONICYT 21120183.

REFERENCIAS

- [1] Y. Elkasabi, C. A. Mullen, A. L.M.T. Pighinelli, A. A. Boateng, Fuel Process. Tech., 123 (2014) 11-18.
- [2] P. Grange, E. Laurent, R. Maggi, A. Centeno, B. Delmon, Catal. Today 29 (1996) 297-301.
- [3] W. Wang, Y. Yang, H. Luo, T. Hu, W. Liu Catal. Commun. 12 (2011) 436-440.
- [4] W. Wang, Y. Yang, H. Luo, H. Peng, B. He, W. Liu, Catal. Commun., 12 (2011) 1275-1279.

MANGANITAS DE LANTANO SUSTITUIDAS EN EL SITIO B PARA SER UTILIZADAS COMO CATALIZADORES EN LA REACCION DE COMBUSTIÓN DEL DIMETIL ÉTER

Robinson Dinamarca^a, Eduardo J Delgado^a, Octavio Peña^b, Gina Pecchi^a

^aDepartamento de Fisicoquímica, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad de Concepción

^bSciences Chimiques de Rennes, UMR 6226, Université de Rennes 1, Rennes, France

Palabras claves: manganitas, perovskita, DME

INTRODUCCIÓN

La combustión del dimetil éter (DME) se caracteriza por su alta eficiencia térmica, alto índice de cetano, menor emisión de NO_x y considerable reducción de emisión de CO^[1]. Los óxidos mixtos con estructura tipo perovskita, ABO₃, se caracterizan por ser activos en reacciones de combustión de COVs. La actividad catalítica de estos materiales se relaciona con la movilidad del oxígeno a través de la red molecular. La incorporación parcial de iones de metales de transición en la estructura genera modificaciones en la red, lo que tiene como consecuencia cambios en los estados de oxidación en los cationes, formación de defectos estructurales y generación de vacancias de oxígeno mejorando su propiedades redox ^[2]. Este trabajo tiene como objetivo sintetizar y caracterizar manganitas de lantano con estructura tipo perovskita sustituidos con un 50% con un metal de transición en el catión B (Cr, Fe, Co, Ni, Cu), para ser empleadas como catalizadores en la reacción de combustión completa de DME.

EXPERIMENTAL

Los óxidos precursores fueron sintetizados por el método de autocombustión. Se mezclan de forma estequiométrica disoluciones acuosas de los nitratos de los correspondientes metales. Se agrega glicina como combustible y se lleva a 100°C para evaporar el agua y formar el complejo, luego se calienta hasta 265°C, temperatura de autoignición de la glicina. Los óxidos fueron calcinados a 700°C por 6 h para obtener la estructura perovskita.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados de adsorción de N₂ a 77K indican que la sustitución de un 50% de Mn por otro catión de la serie de transición, disminuye la superficie específica de las manganitas. Los perfiles de difracción de rayos-X de los sólidos calcinados (Figura 1) indican que todas las manganitas sustituidas son isoestructurales con la estructura de la manganita pura, romboédrica con ejes hexagonales LaMnO_{3.15}. Los perfiles de TPR muestran que la reducción del Mn en LaMnO_{3.15} ocurre claramente en dos etapas, indicativo de la presencia de especies Mn²⁺ y Mn⁴⁺. Las perovskitas sustituidas presentan perfiles de reducción intermedios entre la perovskita LaMnO_{3.15} y la correspondiente perovskita pura de cada metal (LaBO₃, B= Cr, Fe, Co, Ni, Cu). Se observa una disminución en la reducibilidad con la sustitución de Fe y Cr, y un aumento con la sustitución de Co, Ni y Cu. La menor reducibilidad se relaciona con la presencia de especies no reducibles de Fe(III) y Cr(III) estabilizadas dentro de la estructura perovskita, y la mayor reducibilidad a una menor estabilidad de Co (II) y Ni(II) dentro de la estructura perovskita. El elevado consumo de hidrogeno en la sustitución de 50% de Cu, se explica debido a la mayor presencia y estabilidad del Cu(II).

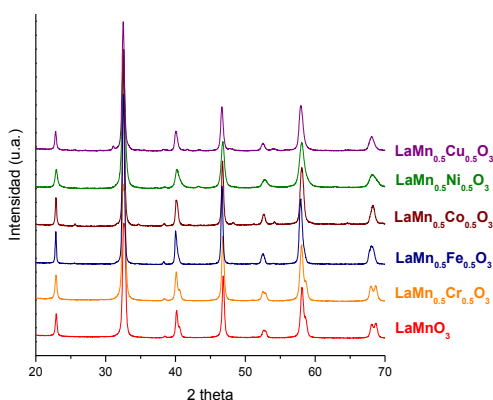


Figura 1. DRX manganitas calcinadas 700°C

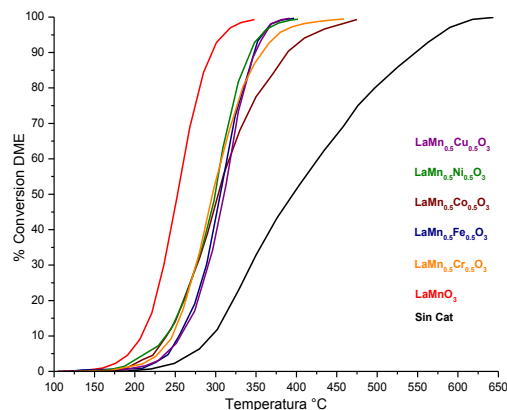


Figura 2. Curvas de ignición de DME

Los perfiles de DTP-O₂, indican que todas las manganitas presentan especies de oxígenos fisisorbidos (~90°C) y oxígenos α (desde 180°C hasta 250°C), sin embargo, la manganita pura de LaMnO_{3.15} es la única que presenta oxígenos β , que desorben cerca de los 650°C. Los perfiles de desorción de las perovskitas sustituidas con Cr y Fe son similares a LaMnO_{3.15} y las sustituidas con Co, Ni y Cu muestran un notable aumento de oxígenos α desplazados a mayor temperatura.

Las curvas de ignición que se presentan en la Figura 2 dejan de manifiesto que todas las perovskitas son activas en las condiciones de reacción, al presentar curvas de ignición a menor temperatura que la reacción no catalizada. También se observa que la sustitución de un 50% de Mn por Cr, Fe, Co, Ni y Cu desplaza la curva de ignición a mayor temperatura comparada con la perovskita pura de LaMnO_{3.15}. Las diferencias observadas en la actividad catalítica de las perovskitas sustituidas se puede relacionar con las especies de oxígeno desorbidas y la reducibilidad del material. La generalidad es que a mayor reducibilidad del material y mayor cantidad de especies de oxígeno superficiales mayor actividad catalítica. La excepción a esta regla se detecta cuando existen modificaciones muy grandes en la superficie específica de los catalizadores.

CONCLUSIONES

Los efectos electrónicos explican la relación entre las especies α -oxígeno y reducibilidad de las perovskitas sustituidas con Cr, Fe, Co y Ni. La sustitución de Cu no sigue esta tendencia. La menor actividad intrínseca de las perovskitas sustituidas con Fe y Cr se explica por la menor capacidad de reducción, mientras que la alta estabilidad de Co²⁺, Ni²⁺ y Cu²⁺ pueden crear y estabilizar especies Mn⁴⁺ y explicar las propiedades redox del material.

AGRADECIMIENTOS Proyecto FONDECYT 1130005. CNRS PCCI 1300001.

REFERENCIAS

- [1] C.W. Ji, C. Liang, S.F. Wang, Fuel, 90 (2011) 1133-1138.
- [2] G. Pecchi, M.G. Jiliberto, A. Buljan, E.J. Delgado, Solid State Ion., 187 (2011) 27-32.

SÍNTESIS DE NANOCOMPOSITES Ni/CeO₂/GRAFENO: ESTUDIO DE SU COMPORTAMIENTO CATALÍTICO EN LA REACCIÓN DESPLAZAMIENTO DE GAS DE AGUA.

Ana Belén Dongil^a, L. Pastor-Pérez^b, A. Sepúlveda-Escribano^b, P. Reyes^a

^a Laboratorio de catálisis por metales. Dpto. Físicoquímica, Universidad de Concepción, Chile.

^b Laboratorio de Materiales Avanzados. Dpto. Química Inorgánica-Instituto Universitario de Materiales de Alicante. U. Alicante, España.

Palabras claves: Desplazamiento gas agua, grafeno, ceria.

INTRODUCCIÓN

Una de las alternativas para obtener hidrógeno son los sistemas de reformado. Para ser empleado en celdas de combustibles es necesario aumentar la pureza en hidrógeno por ejemplo acoplando una unidad donde se lleve a cabo la reacción de desplazamiento de agua (WGS: $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$). Es una reacción ligeramente exotérmica, favorecida termodinámicamente a bajas temperaturas, condiciones en las que su cinética está penalizada. Por ello, la reacción WGS se lleva a cabo en dos etapas, una a alta temperatura en la que se elimina gran parte del CO, y otra a baja temperatura, con catalizadores más activos, en la que se alcanza una conversión prácticamente total. En este trabajo se estudian catalizadores para la reacción a baja temperatura (180-300 °C). Hasta la fecha, los catalizadores más prometedores se basan en metales, fundamentalmente platino, soportados en óxido de cerio [1]. Dado que el CeO₂ es un óxido parcialmente reducible, la movilidad del oxígeno en su superficie está favorecida a través de procesos redox que transforman Ce(IV) en Ce(III) y viceversa, con la consiguiente formación de vacantes de oxígeno. Se establece además una sinergia con el metal, favoreciéndose tanto la reducción del óxido de cerio como la dispersión metálica [2]. No obstante, debido a la baja disponibilidad del CeO₂, es conveniente optimizar su uso, y una opción para ello es dispersar una menor cantidad en un soporte de alta superficie [3]. Por otro lado el níquel es económicamente competitivo comparado con los metales nobles y ha demostrado ser activo en la reacción WGS cuando se encuentra altamente disperso [4]. Por tanto, para favorecer la dispersión de CeO₂ y de Ni, se han sintetizado catalizadores empleando óxido gráfico como precursor del soporte. Este material laminar ofrece un gran número de grupos superficiales que favorecen la dispersión.

EXPERIMENTAL

El óxido gráfico se sintetizó de acuerdo al método Hummers modificado. Los catalizadores se prepararon por deposición-precipitación empleando una carga nominal de Ni y CeO₂ de 5 y 20% respectivamente. Los catalizadores preparados se compararon con un catalizador equivalente preparado sobre CeO₂ masiva. La reacción WGS se llevó a cabo en un reactor de lecho fijo a presión atmosférica, en el rango de temperaturas 413- 533 K, con una corriente de entrada de 1,87 % CO; 35,92 % H₂O, balanceado con He y con un flujo total de 100 mL/min. La reacción se llevó a cabo empleando 0,150 g de catalizador diluido con SiC (1:1). Los catalizadores fueron reducidos previamente durante 2 h a 623 K. La actividad se midió estabilizando 1 h a cada temperatura y la composición del gas de salida se determinó mediante un espectrómetro de masas.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La caracterización realizada al material OG mediante termogravimetría (TG), difracción de rayos X (DRX), Raman y espectroscopía XPS e infrarroja (IR) demostró la correcta síntesis del OG caracterizada por la presencia de un gran número de grupos superficiales de oxígeno y un incremento en la distancia interlaminar respecto al grafito. Además, la pérdida de aromaticidad se reflejó mediante el análisis de XPS. La caracterización realizada a los catalizadores mostró variación en el TG, XPS y el espectro de IR que indicaron la pérdida de grupos superficiales y recuperación parcial de la aromaticidad. Los perfiles de DRX mostrados en la Fig.1 muestran la desaparición de la señal de difracción del plano (001) del OG y la reaparición del pico de difracción a 26° en Ni/G correspondiente al grafito. El DRX de Ni/G/CeO₂ presenta además las difracciones características de la CeO₂ a 28.4° , 37.1° y 43.4° . Las imágenes de microscopía confirmaron la deposición de las nanopartículas. El tamaño de partícula de Ni/NiO resultó menor en el caso del catalizador Ni/G/CeO₂ que en Ni/G aunque en el primero no se distinguen claramente las partículas de Ni y de CeO₂ por su similar contraste. Además, los perfiles de reducción a temperatura programada parecen mostrar la existencia de interacción Ni-CeO₂. Se observó que los catalizadores fueron activos desde el inicio del experimento a 413 K y la selectividad a CO₂ fue del 100% en estas condiciones. El orden de actividad fue Ni/CeO₂ $\approx$ Ni/G/CeO₂ $\gg$ Ni/G, y la conversión de CO a 533 K alcanzó 95%, 85% y 10% para Ni/CeO₂, Ni/G/CeO₂ y Ni/G respectivamente.

CONCLUSIONES

El catalizador Ni/G/CeO₂ mostró una actividad similar a la obtenida con el catalizador Ni/CeO₂ empleando un 20% en masa de CeO₂.

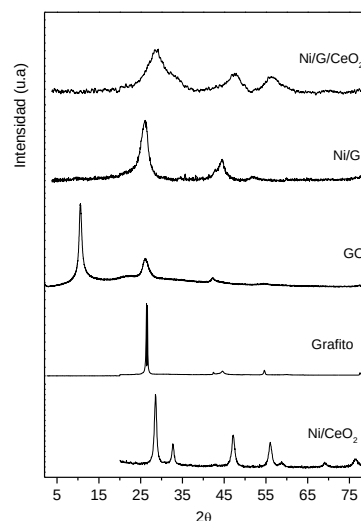


Fig.1 DRX de los soportes y catalizadores.

AGRADECIMIENTOS Proyecto FONDECYT Postdoctorado 3130483 y a la Generalitat Valenciana (España, PROMETEU/2014/004 – FEDER)

REFERENCIAS

- [1]. K.O. Hinrichsen, K.Kochloefl, M.Muhler, in Handbook of heterogeneous catalysis (Wiley, 2008), vol. 8 pp. 2905-2920.
- [2]A. M. Duarte de Farias, Danh Nguyen-Thanh, Marco A. Fraga. Appl. Catal. B: Environmental 93, 250 (2010).
- [3]. R. Buitrago, J. Ruiz, J. Silvestre-Albero, A. Sepúlveda-Escribano, F. Rodríguez-Reinoso, Catal.Today 180, 19 (2012).
- [4]. S.H. Kim, S.W. Nam, H.I. Lee, Appl. Catal. B: Environmental. 81, 97 (2008).

INDICE DE RESUMEN

HIDROGENACIÓN DE α -CETOÉSTERES SOBRE 1%Pt(DIOP)/SiO ₂ . EFECTO DE LAS CONDICIONES DE REACCIÓN.	1
CONVERSIÓN DE GUAIACOL SOBRE CATALIZADORES DE Re SOPORTADOS EN Al ₂ O ₃ MODIFICADO CON CeO ₂	3
NANOPARTÍCULAS DE Ni-MODIFICADAS COMO CATALIZADORES EN LA REACCION DE HIDROGENACIÓN DE XILOSA.....	5
ESTUDIO DE LA DESNITROGENACIÓN DE PIRIDINA POR ADSORCIÓN SOBRE Ni(x)/ -Al ₂ O ₃	7
ESTUDIO CATALÍTICO DE NUEVOS COMPLEJOS DE Ni(II) CONTENIENDO LIGANDOS PNP Y PN.	9
ACTIVIDAD DE CATALIZADORES CU-CE SOPORTADOS EN LA REACCIÓN <i>WATER-GAS SHIFT</i> . EFECTO DE LA ESTRUCTURA CRISTALINA DEL SOPORTE ZrO ₂	11
HÍBRIDOS DE ARCILLA NATURAL Y TiO ₂ PARA FOTOCATÁLISIS	13
ELIMINACIÓN DE COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES CLORADOS MEDIANTE OXIDACIÓN CATALÍTICA SOBRE Fe-ZEOLITAS.....	15
EL DESEMPEÑO DE COMPLEJOS METILALIL NIQUEL Y SUS ADUCTOS DE BORO EN LA ACTIVACIÓN DE ETILENO: UNA PERSPECTIVA DE TFD CONCEPTUAL	17
ESTUDIO DEL SISTEMA Co Mo SOPORTADO EN γ -Al ₂ O ₃ , CONFORMADO EN EXTRUIDOS Y MONOLITOS DE SEPIOLITA, PARA LA HDS DE GASOIL	19
INFLUENCIA DE LA SUSTITUCIÓN DE LANTANO POR CERIO EN LA ACTIVIDAD PARA EL REFORMADO SECO DE METANO	21
HIDROGENÓLISIS DE GLICEROL SOBRE CATALIZADORES DE Cu/SiO ₂	23
EFFECTO DE LA ADICIÓN DE P(C ₆ H ₅) ₃ Y Na ₃ (C ₆ H ₅ O ₇) EN LA SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE Pd COMO CATALIZADORES DE HIDROGENACIÓN	25
SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE ADUCTOS BISAMIDÍNICOS CON ÁCIDOS DE LEWIS Y SU UTILIZACIÓN EN LA ACTIVACIÓN CATALÍTICA DE CO.....	27
CATALIZADORES HETEROGÉNEOS SOPORTADOS PARA LA PRODUCCIÓN DE BIODIESEL. EFECTO DEL TIPO DE METAL ALCALINO, TEMPERATURA DE CALCINACIÓN, Y DEL TIPO DE SOPORTE	29
THE EFFECT OF NICKEL LOADING ON THE HYDRODEOXYGENATION OF GUAIACOL, CATALYZED BY Ni/HZSM-5 SYNTHESIZED BY DEPOSITION-PRECIPITATION	31
MICROESFERAS DE BiOI PARA LA DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DE ÁCIDOS HIDROXIBENZOICOS.....	33

MODELACIÓN DE LA ADSORCIÓN DE TOLUENO SOBRE ZEOLITA EFECTO DE LA COMPOSICIÓN DE LOS CATIONES DE COMPENSACIÓN	35
ADSORCIÓN DE CO ₂ (g) EN CARBONES ACTIVADOS: EFECTO DE LOS GRUPOS FUNCIONALES SUPERFICIALES	37
EFECTO DE LOS RADICALES EN LA DESCOMPOSICIÓN DE FENOL EN PRESENCIA DE H ₂ O ₂ Y ÓXIDO DE MANGANESO	39
NUEVOS COMPUESTOS DE Pd(II) CONTENIENDO LIGANDOS P [^] N Y SU USO EN AMINOCARBONILACIÓN DE ARILHALUROS	41
HIDROGENACIÓN SELECTIVA DE P-CLORONITROBENCENO CON CATALIZADORES DE Pd SOPORTADO SOBRE MATERIALES DE CARBONO	43
ACTIVACIÓN REMOTA DE COMPLEJOS DE NÍQUEL CON ÁCIDOS DE LEWIS, USO EN POLIMERIZACIÓN DE ETILENO	45
EFECTO DEL SOPORTE EN CATALIZADORES DE RENIO EN LA HIDRODESINITROGENACIÓN DE QUINOLINA	47
EFECTO DEL CONTENIDO DE POTASIO Y NATURALEZA DEL SOPORTE EN LA REACCIÓN DE COMBUSTIÓN DE NEGRO DE HUMO	49
ADSORCION DE OXIDO NITRICO EN CATALIZADORES DE M/Cu/(Y,Gd,Li)CeO ₂ (M=Na,K,Rb,Li) 51	
EFECTO DEL METAL EN LA HIDROGENACIÓN DE CETOPANTOLACTONA SOBRE NANOPARTÍCULAS EN SiO ₂	53
ESTUDIO DE LA ELIMINACIÓN DE 4 – NITROFENOL EN MATRIZ ACUOSA, MEDIANTE ADSORCIÓN SOBRE CARBON ACTIVO.	55
EFECTO INHIBITORIO DE MOLECULAS REPRESENTATIVAS DEL BIO-OIL EN LA CONVERSION DEL 2-METOXIFENOL SOBRE EL CATALIZADOR ReO _x /SiO ₂	57
MANGANITAS DE LANTANO SUSTITUIDAS EN EL SITIO B PARA SER UTILIZADAS COMO CATALIZADORES EN LA REACCION DE COMBUSTIÓN DEL DIMETIL ÉTER.....	59
SÍNTESIS DE NANOCOMPOSITES Ni/CeO ₂ /GRAFENO: ESTUDIO DE SU COMPORTAMIENTO CATALÍTICO EN LA REACCIÓN DESPLAZAMIENTO DE GAS DE AGUA.	61