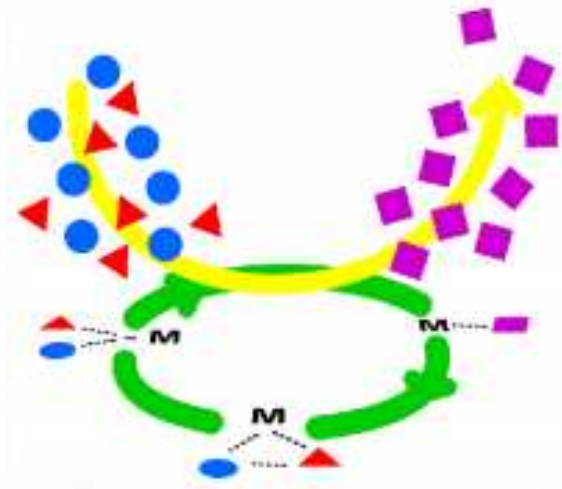
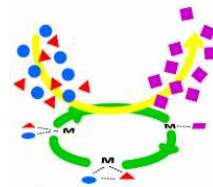


VII Jornadas Chilenas de Catálisis y Adsorción

*21 al 23 de Noviembre 2012
Termas de Catillo*





Libro de resúmenes

VII Jornadas Chilenas de Catálisis y Adsorción

21 al 23 de Noviembre 2012

Termas de Catillo

COMITÉ ORGANIZADOR:

PRESIDENTE:

Dr. Néstor Escalona

VICE-PRESIDENTE:

Dr. Patricio Baeza

TESORERO:

Dr. Romel Jiménez

SECRETARIO:

Dr. Gonzalo Águila

COMITÉ CIENTÍFICO:

Presidente

Dr. Patricio Reyes

Integrantes:

Dra. Gina Pecchi

Dr. Paulo Araya

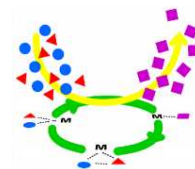
Dr. Sergio Moya

Dr. Jorge Villaseñor

ORGANIZA

División de Catálisis y Adsorción, Sociedad Chilena de Química

Edición: Dra. Doris Ruiz



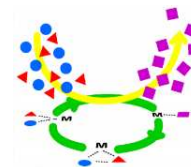
CONFERENCIISTAS INVITADOS:

Dr. Miguel Peña
Instituto de Catálisis y
Petroleoquímica, CSIC. Madrid, España.

Dra. Dorothee Laurenti
Institut de Recherches sur la Catalyse
et l'environnement de Lyon. France.

AUSPICIADORES





EDITORIAL

Estimados colegas, continuando con la tradición de realizar cada dos años las Jornadas Chilenas de Catálisis y Adsorción, en esta oportunidad hemos decidido realizar nuestro encuentro en las Termas de Catillo, Parral. El objetivo de realizar el encuentro en este lugar, es fomentar el intercambio de ideas, crear nuevos vínculos de colaboración, fortalecer los ya existentes y profundizar los lazos de amistad. En esta ocasión se han aceptado 26 trabajos científicos principalmente de investigadores chilenos de distintas procedencias.

Agradecemos la gentileza de los profesores conferencistas; Dr. Miguel Peña del Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC, Madrid, España y a la Dra. Dorothee Laurenti del Institut de Recherches sur la Catalyse et l'environnemental de Lyon, France, por haber aceptado gentilmente nuestra invitación. A ellos el Comité Organizador les agradece su presencia y estamos seguros que su contribución al evento le dará el realce que se merece.

El presidente del Comité Científico y el Presidente del Comité Organizador, agradecen a los miembros del Comité Científico, Drs. Gina Pecchi, Sergio Moya, Paulo Araya y Jorge Villaseñor por la gentileza de revisar y hacer sugerencias a los trabajos presentados. Además, el Comité Organizador agradece el apoyo de las diferentes empresas que auspiciaron este evento.

Los organizadores de estas séptimas jornadas agradecen el interés por participar y promover este evento.

Dr. Néstor Escalona Burgos
Presidente del Comité Organizador

Dr. Patricio Reyes Núñez
Presidente del Comité Científico.

Programa Jornadas

Horario	Miércoles 21	Jueves 22	Viernes 23
8:30-8:50		JCA-1	JCA-17
8:50-9:10		JCA-2	JCA-18
9:10-9:30		JCA- 3	JCA- 19
9:30-9:50		JCA-4	JCA-20
9:50-10:10		JCA-5	JCA-21
10:10-10:30		Café	
10:30-10:50		JCA-6	JCA-22
10:50-11:10		JCA-7	JCA-23
11:10-11:30		JCA- 8	JCA- 24
11:30-11:50		JCA-9	JCA-25
12:00-12:20		Plenaria 2 D. Laurenti	JCA-26
12:20-12:40			Clausura
12:40-13:00			
13:00-15:00		Almuerzo	
15:00-15:20		JCA-10	
15:20-15:40		JCA-11	
15:40-16:00		JCA- 12	
16:00-16:20		Café	
16:20-16:40		JCA-13	
16:40-17:00		JCA-14	
17:00-17:20		JCA- 15	
17:20-17:40		JCA-16	
17:40-18:00			
18:00-18:20			
18:20-18:40			
18:40-19:00	Inauguración		
19:00-20:00	Plenaria 1 Miguel Peña		
20:30	Cena		

Plenaria 1: “Aplicaciones catalíticas en la economía del hidrógeno y las pilas de combustible”.

Dr. Miguel Peña

Instituto de Catálisis y Petroleoquímica,CSIC. Madrid, España.

Plenaria 2: “Catalytic hydroconversion of biomass into biofuels and chemicals”.

Dra. Dorothee Laurenti

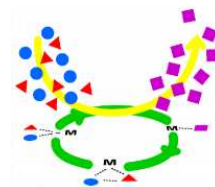
Institut de Recherches sur la Catalyse et l’environnemental de Lyon. France.

Miércoles 21	
17:00-18:40	Inscripciones y entrega de materiales
18:40-19:00	Inauguración
19:00-20:00	Plenaria 1: "Aplicaciones catalíticas en la economía del hidrógeno y las pilas de combustible". Miguel Peña
20:30	Cena

Jueves 22		Pág.
8:30-8:50	JCA-1: ZIRCONATOS DE CALCIO Y ESTRONCIO SUSTITUIDOS CON COBRE COMO CATALIZADORES PARA OXIDACIÓN TOTAL. <u>Ruddy Morales</u> , Gina Pecchi	1
8:50-9:10	JCA-2: AUMENTO DE LA ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA DE COMPUESTOS g-C ₃ N ₄ /TiO ₂ PREPARADOS MEDIANTE UN MÉTODO DE IMPREGNACIÓN SIMPLE <u>Cristian Miranda</u> , Héctor D. Mansilla, Jorge Yañez, Sergio Obregón, Gerardo Colón	3
9:10-9:30	JCA- 3: OXIHALUROS DE BISMUTO BiOX (X= F, Cl, Br, I) PARA LA DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DE CONTAMINANTES ORGÁNICOS. <u>Adriana Mera</u> , Yanko Moreno, Héctor D. Mansilla	5
9:30-9:50	JCA-4: EVALUACIÓN DEL EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE EDTA EN LA SÍNTESIS DE Bi ₂ MoO ₆ PARA SU USO COMO FOTOCATALIZADOR EN LA DEGRADACIÓN DE ÍNDIGO CARMÍN. <u>C. Sánchez- Trinidad</u> , A. Martínez-de la Cruz, H.D. Mansilla.	7
9:50-10:10	JCA-5: DEGRADACIÓN CATALÍTICA DE FENOL CON CATALIZADOR MnO ₂ /Al ₂ O ₃ EN REACTOR DE FLUJO CONTINUO. EFECTO DE LA TEMPERATURA Y pH. <u>C. Valdés</u> , J. Villaseñor y M. Mardones	9
10:10-10:30	Café	
10:30-10:50	JCA-6: ADSORCIÓN DE NO SOBRE CATALIZADORES DE Cu-Na SOPORTADOS EN CERIA <u>Sichem Guerrero</u> , Gonzalo Aguila, y Paulo Araya	11
10:50-11:10	JCA-7: SÍNTESIS DE β ² -AMINO ACIDOS VIA HIDROGENACIÓN ASIMÉTRICA <u>Susan Lühr</u> , Jens Holz, Armin Börner	13
11:10-11:30	JCA- 8: ADSORCIÓN DE 4,6- DIMETILDIBENZOTIOFENO (4,6-DMDBT) EN ADSORBENTES TIPO Cu/ZrO ₂ <u>P. Baeza</u> , A. Mendez, F. Ramirez, D. Herrera, M. Villarroel.	14
11:30-11:50	JCA-9: CONVERSIÓN CATALÍTICA DE ÁCIDO ABIÉTICO SOBRE CARBONES ACTIVADOS <u>L. Peralta</u> , R. García, N. Escalona, C. Sepúlveda y C. Segura	16

Jueves 22 (tarde)		Pág.
12:00-13:00	Plenaria 2: “Catalytic hydroconversion of biomass into biofuels and chemicals”. Dorothee Laurenti.	
13:00-15:00	Almuerzo	
15:00-15:20	JCA-10: EFECTO DEL SOPORTE EN LA CONVERSIÓN DEL 2-METOXIFENOL SOBRE CATALIZADORES DE RE METÁLICO. <u>N. Martínez</u> , C. Sepúlveda, N. Escalona, R. García.	18
15:20-15:40	JCA-11: HIDRODESINITROGENACIÓN (HDN) DE PIRIDINA UTILIZANDO SISTEMAS DE LECHOS APILADOS <u>E. Camú</u> , M. Villarroel, F.J. Gil-Llambias, M.S. Ureta Zañartu, A. Méndez, P. Baeza	20
15:40-16:00	JCA- 12: EFECTO DEL pH DE IMPREGNACION Y LA ADICION DE NIQUEL SOBRE CATALIZADORES DE W/ γ -ALUMINA EN LA CONVERSION DEL 2-METOXIFENOL <u>P.Olivera</u> , C. Sepulveda, N. Escalona, R. Garcia, J.L. Garcia Fierro.	22
16:00-16:20	Café	
16:20-16:40	JCA-13: REFORMADO DE CH ₄ CON CO ₂ EN CATALIZADORES NI/C: ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DE LOS GRUPOS FUNCIONALES DEL SOPORTE. <u>N. Morales</u> , R. García, N. Escalona, G. Soto-Garrido, C. Sepúlveda y L. Radovic.	24
16:40-17:00	JCA-14: ESTUDIO DE CATALIZADORES SOPORTADOS EN CIRCONIA PARA LA REACCIÓN DE METANACIÓN DE DIÓXIDO DE CARBONO. <u>Javier Carrillo</u> , Francisco Gracia.	26
17:00-17:20	JCA- 15: SÍNTESIS DE COMPOSITOS DE Al ₂ O ₃ -POLI ÁCIDO ACRÍLICO COMO SOPORTE DE CATALIZADORES DE Rh PARA HIDROGENACIÓN DE NITROBENCENO. <u>C.H. Campos</u> , B. Urbano, B. Rivas, C. Torres, P. Reyes.	28
17:20-17:40	JCA-16: EVALUACION CATALITICA DE Au/TiO ₂ -NT EN LA REACCION DE HIDROGENACION DE NITROBENCENO. <u>C. Torres</u> , C.H. Campos, P. Reyes, J.L.G. Fierro, B. Pawelec, S. Guerrero.	30
17:40-20:00		
20:30	Cena Clausura	

Viernes 23		Pág.
8:30-8:50	JCA-17: PREPARACIÓN DE CATALIZADORES Au-Ir/SiO ₂ -TiO ₂ PARA HIDROGENACIÓN DE NITROCOMPUESTOS AROMÁTICOS SUSTITUIDOS EN LA POSICIÓN <i>meta</i> . <u>M.J. Soto</u> , C. Torres, C. H. Campos, P. Reyes	32
8:50-9:10	JCA-18: CONVERSIÓN DEL 2-METOXIFENOL SOBRE PEROVSKITAS LaNiO ₃ SUSTITUIDAS CON Ce. <u>Wladimir Aranzaez</u> , Gina Pecchi, Nestor Escalona	34
9:10-9:30	JCA- 19: ESTUDIO DEL EFECTO DEL AGUA EN CATALIZADORES DE ReS ₂ SOPORTADO PARA LA REACCIÓN DE HDO DEL 2-METOXIFENOL. <u>K. Leiva</u> , N. Escalona, R. García y C. Sepúlveda	36
9:30-9:50	JCA-20: ESTUDIO DE LAS VARIABLES OPERACIONALES DE LA REACCIÓN DE BIODÉSULFURIZACIÓN DE DBT EN UN BIOREACTOR CONTINUO. Gustavo Espinoza, <u>Dominique Diaz</u> , Alejandro Dinamarca, Patricio Baeza y Juan Ojeda.	38
9:50-10:10	JCA-21: MODELACIÓN DE LA TRANSFERENCIA DE MASA EN LA ADSORCIÓN DE TOLUENO SOBRE ZEOLITA NATURAL CHILENA <u>Serguei Alejandro</u> , Héctor Valdés, Marie-Helene Manero y Claudio A. Zaror.	40
10:10-10:30	Café	
10:30-10:50	JCA-22: CATALIZADORES Rh/La ₂ O ₃ -2,5CeO ₂ -γAl ₂ O ₃ . CARACTERIZACIÓN Y ACTIVIDAD CATALÍTICA EN EL REFORMADO DE ETANOL <u>P. Osorio</u> , N. Escalona y P. Reyes	42
10:50-11:10	JCA-23: NANOCATALIZADORES Rh-(S,S)-DIPAMP/SiO ₂ PARA LA HIDROGENACIÓN ENANTIOSELECTIVA DE COMPUESTOS PROQUIRALES. <u>Claudio Mella</u> , Ariel Sánchez, Mauricio Ávila, Pedro Órdenes, Patricio Reyes, Doris Ruiz.	44
11:10-11:30	JCA- 24: EFECTO DEL MÉTODO DE REDUCCIÓN EN LA SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS SOPORTADAS Y SU USO COMO CATALIZADORES EN HIDROGENACIÓN ENANTIOSELECTIVA DE CETONAS. Carmen Claver, Claudio Mella, Marcelo Oportus, Patricio Reyes, <u>Doris Ruiz</u>	46
11:30-11:50	JCA-25: CONSECUENCIAS DE LA INTERACCIÓN-METAL SOPORTE EN CATALIZADORES DE Rh SOPORTADO SOBRE LA MEDICIÓN DE ACTIVIDAD PARA EL REFORMADO SECO DE METANO. Camila Fernández, Miguel A. Díaz, Ximena García, Alfredo L. Gordon, <u>Romel Jiménez</u>	48
11:50-12:10	JCA-26: EFECTO DEL MÉTODO DE PREPARACIÓN Y TEMPERATURA DE CALCINACIÓN EN LA OXIDACIÓN DE CO SOBRE CATALIZADORES DE Cu-Ce SOPORTADO EN SiO ₂ <u>Paulo Araya</u> , Gonzalo Águila y Sichem Guerrero	50
12:10-12:30	Clausura	
13:00-15:00	Almuerzo	



Programa Jornadas

Horario	Miércoles 21	Jueves 22	Viernes 23
8:30-8:50		JCA-1	JCA-17
8:50-9:10		JCA-2	JCA-18
9:10-9:30		JCA- 3	JCA- 19
9:30-9:50		JCA-4	JCA-20
9:50-10:10		JCA-5	JCA-21
10:10-10:30		Café	
10:30-10:50		JCA-6	JCA-22
10:50-11:10		JCA-7	JCA-23
11:10-11:30		JCA- 8	JCA- 24
11:30-11:50		JCA-9	JCA-25
12:00-12:20		Plenaria 2 D. Laurenti	JCA-26
12:20-12:40			Clausura
12:40-13:00			
13:00-15:00		Almuerzo	
15:00-15:20		JCA-10	
15:20-15:40		JCA-11	
15:40-16:00		JCA- 12	
16:00-16:20		Café	
16:20-16:40		JCA-13	
16:40-17:00		JCA-14	
17:00-17:20		JCA- 15	
17:20-17:40		JCA-16	
17:40-18:00			
18:00-18:20			
18:20-18:40			
18:40-19:00	Inauguración		
19:00-20:00	Plenaria 1 Miguel Peña		
20:30	Cena		

Plenaria 1: “Aplicaciones catalíticas en la economía del hidrógeno y las pilas de combustible”.

Dr. Miguel Peña

Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC. Madrid, España.

Plenaria 2: “Catalytic hydroconversion of biomass into biofuels and chemicals”.

Dra. Dorothee Laurenti

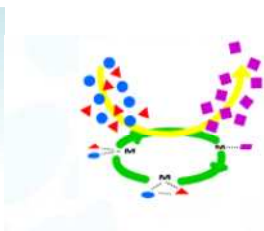
Institut de Recherches sur la Catalyse et l’environnemental de Lyon. France.

Miércoles 21	
17:00-18:40	Inscripciones y entrega de materiales
18:40-19:00	Inauguración
19:00-20:00	Plenaria 1: "Aplicaciones catalíticas en la economía del hidrógeno y las pilas de combustible". Miguel Peña
20:30	Cena

Jueves 22		Pág.
8:30-8:50	JCA-1: ZIRCONATOS DE CALCIO Y ESTRONCIO SUSTITUIDOS CON COBRE COMO CATALIZADORES PARA OXIDACIÓN TOTAL. <u>Ruddy Morales</u> , Gina Pecchi	1
8:50-9:10	JCA-2: AUMENTO DE LA ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA DE COMPUESTOS g-C ₃ N ₄ /TiO ₂ PREPARADOS MEDIANTE UN MÉTODO DE IMPREGNACIÓN SIMPLE <u>Cristian Miranda</u> , Héctor D. Mansilla, Jorge Yañez, Sergio Obregón, Gerardo Colón	3
9:10-9:30	JCA- 3: OXIHALUROS DE BISMUTO BiOX (X= F, Cl, Br, I) PARA LA DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DE CONTAMINANTES ORGÁNICOS. <u>Adriana Mera</u> , Yanko Moreno, Héctor D. Mansilla	5
9:30-9:50	JCA-4: EVALUACIÓN DEL EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE EDTA EN LA SÍNTESIS DE Bi ₂ MoO ₆ PARA SU USO COMO FOTOCATALIZADOR EN LA DEGRADACIÓN DE ÍNDIGO CARMÍN. <u>C. Sánchez- Trinidad</u> , A. Martínez-de la Cruz, H.D. Mansilla.	7
9:50-10:10	JCA-5: DEGRADACIÓN CATALÍTICA DE FENOL CON CATALIZADOR MnO ₂ /Al ₂ O ₃ EN REACTOR DE FLUJO CONTINUO. EFECTO DE LA TEMPERATURA Y pH. <u>C. Valdés</u> , J. Villaseñor y M. Mardones	9
10:10-10:30	Café	
10:30-10:50	JCA-6: ADSORCIÓN DE NO SOBRE CATALIZADORES DE Cu-Na SOPORTADOS EN CERIA <u>Sichem Guerrero</u> , Gonzalo Aguila, y Paulo Araya	11
10:50-11:10	JCA-7: SÍNTESIS DE β ² -AMINO ACIDOS VIA HIDROGENACIÓN ASIMÉTRICA <u>Susan Lühr</u> , Jens Holz, Armin Börner	13
11:10-11:30	JCA- 8: ADSORCIÓN DE 4,6- DIMETILDIBENZOTIOFENO (4,6-DMDBT) EN ADSORBENTES TIPO Cu/ZrO ₂ <u>P. Baeza</u> , A. Mendez, F. Ramirez, D. Herrera, M. Villarroel.	14
11:30-11:50	JCA-9: CONVERSIÓN CATALÍTICA DE ÁCIDO ABIÉTICO SOBRE CARBONES ACTIVADOS <u>L. Peralta</u> , R. García, N. Escalona, C. Sepúlveda y C. Segura	16

Jueves 22 (tarde)		Pág.
12:00-13:00	Plenaria 2: “Catalytic hydroconversion of biomass into biofuels and chemicals”. Dorothee Laurenti.	
13:00-15:00	Almuerzo	
15:00-15:20	JCA-10: EFECTO DEL SOPORTE EN LA CONVERSIÓN DEL 2-METOXIFENOL SOBRE CATALIZADORES DE RE METÁLICO. <u>N. Martínez</u> , C. Sepúlveda, N. Escalona, R. García.	18
15:20-15:40	JCA-11: HIDRODESINITROGENACIÓN (HDN) DE PIRIDINA UTILIZANDO SISTEMAS DE LECHOS APILADOS <u>E. Camú</u> , M. Villarroel, F.J. Gil-Llambias, M.S. Ureta Zañartu, A. Méndez, P. Baeza	20
15:40-16:00	JCA- 12: EFECTO DEL pH DE IMPREGNACION Y LA ADICION DE NIQUEL SOBRE CATALIZADORES DE W/ γ -ALUMINA EN LA CONVERSION DEL 2-METOXIFENOL <u>P.Olivera</u> , C. Sepulveda, N. Escalona, R. Garcia, J.L. Garcia Fierro.	22
16:00-16:20	Café	
16:20-16:40	JCA-13: REFORMADO DE CH ₄ CON CO ₂ EN CATALIZADORES NI/C: ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DE LOS GRUPOS FUNCIONALES DEL SOPORTE. <u>N. Morales</u> , R. García, N. Escalona, G. Soto-Garrido, C. Sepúlveda y L. Radovic.	24
16:40-17:00	JCA-14: ESTUDIO DE CATALIZADORES SOPORTADOS EN CIRCONIA PARA LA REACCIÓN DE METANACIÓN DE DIÓXIDO DE CARBONO. <u>Javier Carrillo</u> , Francisco Gracia.	26
17:00-17:20	JCA- 15: SÍNTESIS DE COMPOSITOS DE Al ₂ O ₃ -POLI ÁCIDO ACRÍLICO COMO SOPORTE DE CATALIZADORES DE Rh PARA HIDROGENACIÓN DE NITROBENCENO. <u>C.H. Campos</u> , B. Urbano, B. Rivas, C. Torres, P. Reyes.	28
17:20-17:40	JCA-16: EVALUACION CATALITICA DE Au/TiO ₂ -NT EN LA REACCION DE HIDROGENACION DE NITROBENCENO. <u>C. Torres</u> , C.H. Campos, P. Reyes, J.L.G. Fierro, B. Pawelec, S. Guerrero.	30
17:40-20:00		
20:30	Cena Clausura	

Viernes 23		Pág.
8:30-8:50	JCA-17: PREPARACIÓN DE CATALIZADORES Au-Ir/SiO ₂ -TiO ₂ PARA HIDROGENACIÓN DE NITROCOMPUESTOS AROMÁTICOS SUSTITUIDOS EN LA POSICIÓN <i>meta</i> . <u>M.J. Soto</u> , C. Torres, C. H. Campos, P. Reyes	32
8:50-9:10	JCA-18: CONVERSIÓN DEL 2-METOXIFENOL SOBRE PEROVSKITAS LaNiO ₃ SUSTITUIDAS CON Ce. <u>Wladimir Aranzaez</u> , Gina Pecchi, Nestor Escalona	34
9:10-9:30	JCA- 19: ESTUDIO DEL EFECTO DEL AGUA EN CATALIZADORES DE ReS ₂ SOPORTADO PARA LA REACCIÓN DE HDO DEL 2-METOXIFENOL. <u>K. Leiva</u> , N. Escalona, R. García y C. Sepúlveda	36
9:30-9:50	JCA-20: ESTUDIO DE LAS VARIABLES OPERACIONALES DE LA REACCIÓN DE BIODESULFURIZACIÓN DE DBT EN UN BIOREACTOR CONTINUO. Gustavo Espinoza, <u>Dominique Diaz</u> , Alejandro Dinamarca, Patricio Baeza y Juan Ojeda.	38
9:50-10:10	JCA-21: MODELACIÓN DE LA TRANSFERENCIA DE MASA EN LA ADSORCIÓN DE TOLUENO SOBRE ZEOLITA NATURAL CHILENA <u>Serguei Alejandro</u> , Héctor Valdés, Marie-Helene Manero y Claudio A. Zaror.	40
10:10-10:30	Café	
10:30-10:50	JCA-22: CATALIZADORES Rh/La ₂ O ₃ -2,5CeO ₂ -γAl ₂ O ₃ . CARACTERIZACIÓN Y ACTIVIDAD CATALÍTICA EN EL REFORMADO DE ETANOL <u>P. Osorio</u> , N. Escalona y P. Reyes	42
10:50-11:10	JCA-23: NANOCATALIZADORES Rh-(S,S)-DIPAMP/SiO ₂ PARA LA HIDROGENACIÓN ENANTIOSELECTIVA DE COMPUESTOS PROQUIRALES. <u>Claudio Mella</u> , Ariel Sánchez, Mauricio Ávila, Pedro Órdenes, Patricio Reyes, Doris Ruiz.	44
11:10-11:30	JCA- 24: EFECTO DEL MÉTODO DE REDUCCIÓN EN LA SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS SOPORTADAS Y SU USO COMO CATALIZADORES EN HIDROGENACIÓN ENANTIOSELECTIVA DE CETONAS. Carmen Claver, Claudio Mella, Marcelo Oportus, Patricio Reyes, <u>Doris Ruiz</u>	46
11:30-11:50	JCA-25: CONSECUENCIAS DE LA INTERACCIÓN-METAL SOPORTE EN CATALIZADORES DE Rh SOPORTADO SOBRE LA MEDICIÓN DE ACTIVIDAD PARA EL REFORMADO SECO DE METANO. Camila Fernández, Miguel A. Díaz, Ximena García, Alfredo L. Gordon, <u>Romel Jiménez</u>	48
11:50-12:10	JCA-26: EFECTO DEL MÉTODO DE PREPARACIÓN Y TEMPERATURA DE CALCINACIÓN EN LA OXIDACIÓN DE CO SOBRE CATALIZADORES DE Cu-Ce SOPORTADO EN SiO ₂ <u>Paulo Araya</u> , Gonzalo Águila y Sichem Guerrero	50
12:10-12:30	Clausura	
13:00-15:00	Almuerzo	



ZIRCONATOS DE ESTRONCIO SUSTITUIDOS CON COBRE COMO CATALIZADORES PARA OXIDACIÓN TOTAL DE COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES.

Ruddy Morales^{1*}, Gina Pecchi¹, Eduardo J Delgado¹

¹Departamento de Físico-Química, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad de Concepción, Concepción, Casilla 160-C (Chile)

*ruddymorales@udec.cl

Introducción

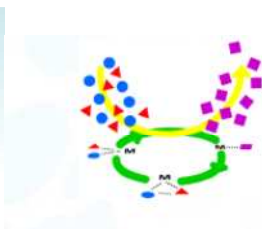
Los compuestos orgánicos volátiles (COVs) son sustancias que se evaporan a temperatura y presión ambiente generando vapores con propiedades tóxicas, liposolubles e inflamables. Debido a la peligrosidad de dichos compuestos se han buscado métodos para reducir su liberación a la atmósfera, tales como la condensación y la adsorción, que tienen la limitante de que posterior a la recuperación del COV se debe buscar un método para destruirlo[1, 2]. Un adecuado método para la eliminación de los COVs es la combustión completa, ya que logra la eliminación por transformación a productos menos dañinos y contaminantes como agua y dióxido de carbono[3]. En este trabajo se han preparado zirconatos de calcio y estroncio parcialmente sustituidos con cobre para estudiar el efecto de la sustitución de Cu en la actividad catalítica en la reacción de combustión completa de acetato de etilo.

Experimental

Los catalizadores corresponden a dos series de perovskitas sustituidas, $\text{Ca}_{1-x}\text{Cu}_x\text{ZrO}_3$ y $\text{Sr}_{1-x}\text{Cu}_x\text{ZrO}_3$ con $x=0.0, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3$. El método de preparación es un método sol-gel modificado[4] a partir de precursores inorgánicos, citrato y posterior precipitación en metanol. Los sólidos se estabilizaron a 400°C y posteriormente se calcinaron a 600°C, 700°C y 800°C. La caracterización se realizó mediante análisis térmico (DTG-DTA), adsorción de N_2 a 77K, microscopía electrónica de barrido (SEM), difracción de rayos X (DRX), desorción térmica programada de O_2 (DTP- O_2) y ciclos de reducción térmica programada (TPR₁-TPR₂). La evaluación de la actividad catalítica en la reacción de combustión completa de acetato de etilo se realizó a las muestras luego de un proceso de pasivación de las perovskitas calcinadas, realizando dos ciclos de reacción. El proceso de pasivación consiste en una reducción con hidrógeno a 500°C, seguido del paso de un flujo de oxígeno y nitrógeno a muy baja temperatura con el fin de producir una reoxidación de forma parcial.

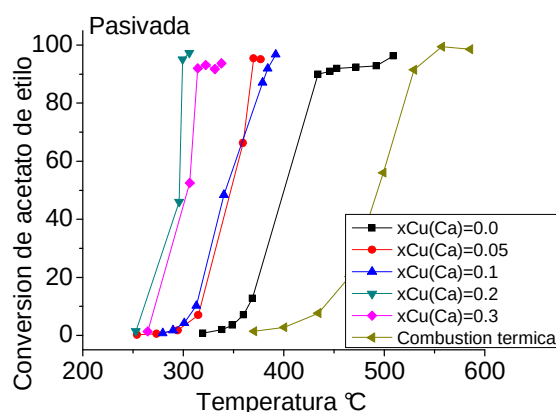
Resultados y Discusión

Los resultados de caracterización muestran valores de S_{BET} entre 20 y 9 m²/g. Se observa una disminución en la superficie específica con la sustitución de cobre y la temperatura de calcinación. Las micrografías SEM muestran sólidos con tamaño de partícula pequeño y distribución uniforme para las perovskitas de Ca, mientras que la serie de Sr muestra mayor heterogeneidad en el tamaño de partícula. Los DRX muestran estructuras cristalinas de tipo perovskita en la serie de Ca para las temperaturas de calcinación de 700°C y 800°C. Para la serie de Sr se observa la estructura perovskita para todas las temperaturas de calcinación.



estudiadas con formación de otras fases cristalinas que aumentan su cristalinidad con la temperatura de calcinación. Los ciclos de reducción (TPR_1 - TPR_2) muestran notables diferencias en el grado de reducción del material con la sustitución de cobre, aumento en la reducibilidad y reversibilidad del proceso. Los DTP- O_2 muestran la misma tendencia, mayor presencia de oxígenos superficiales y vacancias de oxígenos en los sólidos con mayor sustitución de cobre calcinados a 600 y 700°C. Los resultados de actividad catalítica muestran perovskitas activas en la reacción de combustión completa de acetato de etilo, la que depende del grado de sustitución de cobre. El proceso de pasivación produce un aumento de la actividad catalítica al permitir estabilizar el cobre dentro de la estructura. La Figura adjunta muestra las curvas de conversión de acetato de etilo en función de la temperatura del reactor para la serie de Ca y la Tabla la actividad catalítica de los catalizadores informados como T_{50} , que corresponde a la temperatura necesaria para alcanzar un 50% de conversión.

Perovskita	$T_{50}(\text{°C})$	
	Pasivada	Reoxidada
CaZrO_3	393	392
$\text{Ca}_{0,95}\text{Cu}_{0,05}\text{ZrO}_3$	357	355
$\text{Ca}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{ZrO}_3$	341	371
$\text{Ca}_{0,8}\text{Cu}_{0,2}\text{ZrO}_3$	296	323
$\text{Ca}_{0,7}\text{Cu}_{0,3}\text{ZrO}_3$	306	345
SrZrO_3	378	388
$\text{Sr}_{0,95}\text{Cu}_{0,05}\text{ZrO}_3$	305	319
$\text{Sr}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{ZrO}_3$	308	326
$\text{Sr}_{0,8}\text{Cu}_{0,2}\text{ZrO}_3$	308	323
$\text{Sr}_{0,7}\text{Cu}_{0,3}\text{ZrO}_3$	306	310



Importancia

Se obtuvieron zirconatos de Ca y Sr parcialmente sustituidos con Cu con estructura tipo perovskita, activos para la reacción de combustión completa de acetato de etilo, que no han sido reportados previamente como catalizadores en reacciones de interés ambiental.

Agradecimientos Proyecto Fondecyt 1090018

Referencias

1. Everaert, K. and J. Baeyens, *Catalytic combustion of volatile organic compounds*. Journal of Hazardous Materials, 2004. **109**(1-3): p. 113-139.
2. Leanza, R., et al., *Perovskite catalysts for the catalytic flameless combustion of methane - Preparation by flame-hydrolysis and characterisation by TPD-TPR-MS and EPR*. Applied Catalysis B-Environmental, 2000. **28**(1): p. 55-64.
3. Choudhary, T.V., S. Banerjee, and V.R. Choudhary, *Catalysts for combustion of methane and lower alkanes*. Applied Catalysis a-General, 2002. **234**(1-2): p. 1-23.
4. Rajendran, M. and M.S. Rao, *Strontium and calcium zirconyl citrates as precursors for the low-temperature synthesis of SrZrO_3 and CaZrO_3 fine powders*. Journal of Materials Research, 1997. **12**(10): p. 2665-2672.

AUMENTO DE LA ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA DE COMPUESTOS g-C₃N₄/TiO₂ PREPARADOS MEDIANTE UN MÉTODO DE IMPREGNACIÓN SIMPLE

Cristian Miranda^{1,2*}, Héctor D. Mansilla¹, Jorge Yañez,¹ Sergio Obregón², Gerardo Colón²

¹Universidad de Concepción, Facultad de Ciencias Químicas, Concepción, Chile

²Instituto de Ciencias de Materiales de Sevilla, Centro mixto Universidad de Sevilla-CSIC, Sevilla, Spain
(*E-mail: crmirand@udec.cl)

Palabras clave: carbonitruro, fotocátalisis, impregnación simple

Se ha informado ampliamente de que los nitruros de carbono (CN) con diferentes estructuras presentan diferentes propiedades, tales como alta dureza, coeficiente de fricción bajo, una inercia química fiable, y también un gran potencial para la conversión y almacenamiento de energía, y aplicaciones ambientales (pilas de combustible, catálisis, fotocátalisis o captura CO₂) [1]. Entre estos, g-C₃N₄ se considera que es la forma alotrópica más estable de diversas estructuras de CN's en condiciones ambientales. Estos autores revelaron que g-C₃N₄ puede catalizar con éxito dos partes del ciclo de división del agua con la luz visible [2,3].

En el presente trabajo, se presenta la preparación de compuestos g-C₃N₄-TiO₂ con diferentes porcentajes de g-C₃N₄ mediante un método de impregnación simple. El rendimiento fotocatalítico de tales sistemas ha sido evaluado mediante la degradación de soluciones de fenol (50 ppm) asistida por luz UV-Vis.

El TiO₂ fase anatasa se obtiene desde una solución de isopropóxido de titanio mediante un método hidrotermal descrito previamente [4]. El g-C₃N₄ fue obtenido por simple calcinación de melamina (Aldrich) a 580 °C durante 4 horas en un crisol de alúmina cubierto con el fin de prevenir la sublimación de la melamina.

Los diferentes compuestos g-C₃N₄-TiO₂ se obtuvieron por un método de impregnación simple. En un procedimiento típico, las cantidades apropiadas de g-C₃N₄ y TiO₂ se añadieron en metanol y se sonicaron por separado durante 30 min. En seguida, ambas dispersiones se mezclaron y agitaron a temperatura ambiente durante 24 h. A continuación, los fotocatalizadores se obtuvieron por evaporación del metanol en un evaporador rotatorio a 80 °C. El contenido de carbonitruro en las muestras varió desde 1% a 5% en masa con respecto al TiO₂.

Los materiales fueron caracterizados utilizando diferentes técnicas tales como el área de superficie BET, patrones de difracción de rayos X (DRX), análisis termogravimétrico (TGA), espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier con reflectancia total atenuada (ATR-FTIR), microscopía electrónica de transmisión (TEM) de espectroscopía de reflectancia difusa (DRS), espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS), microscopía electrónica de barrido y transmisión (SEM y TEM).

Los experimentos fotocatalíticos se realizaron siguiendo reacciones de oxidación de fenol utilizando un reactor discontinuo (250 ml) usando una lámpara de UV-vis. Se empleó un burbujeo de aire, lo que produce una suspensión homogénea del catalizador en la solución. Antes de cada experimento, los catalizadores (1 gL⁻¹) se establecieron en suspensión con la mezcla de reactivos durante 15 min. Se extrajeron 2 ml de muestra a diferentes tiempos y fueron filtradas utilizando un sistema Millipore. La evolución de la

concentración inicial de fenol (aproximadamente 50 ppm) fue seguida a través de la evolución de la banda característica de 270 nm mediante espectrofotometría UV-Vis.

Mediante un método de impregnación simple, hemos obtenido una gran actividad fotocatalítica de los compuestos $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-TiO}_2$. A partir de los resultados de la caracterización se ha evidenciado la formación de $g\text{-C}_3\text{N}_4$ proveniente de la descomposición térmica de melamina. La incorporación de nitruro de carbono que forma el compuesto denota claramente un efecto significativo en el área de superficie y distribución de los poros de TiO_2 (Figura 1). De los resultados fotocatalíticos, el aumento notable en la fotoactividad podría estar relacionado con la participación de $g\text{-C}_3\text{N}_4$ en el proceso de separación de carga. Por lo tanto, la mayor eficiencia en el proceso electrónico conduce a una mayor actividad fotocatalítica que conduce a un 70% de mejora en la velocidad de reacción en el compuesto de 2% en masa de $g\text{-C}_3\text{N}_4$ con respecto al desnudo TiO_2 sin modificar (Figura 2).

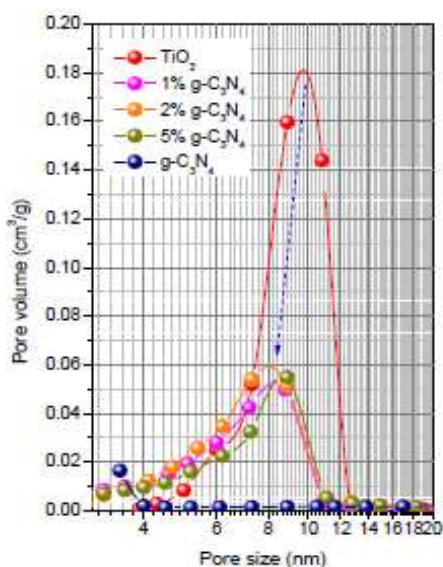


Figura 1. Evolución del tamaño del tamaño de poros para compuestos $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-TiO}_2$.

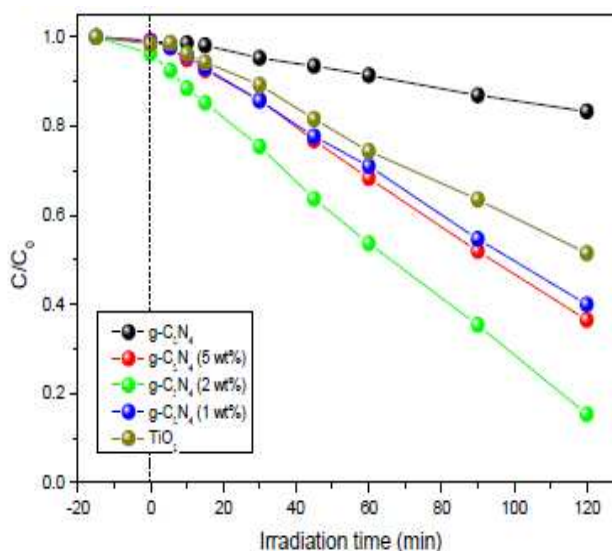


Figura 2. Degradación de fenol mediante fotocatalisis para los diferentes compuestos $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-TiO}_2$.

Agradecimientos

Los autores agradecen el financiamiento a los proyectos Anillo PIA-ACT 130 y Fondecyt 1110641. A la beca de pasantías doctorales de Conicyt y especial agradecimiento al Dr. Gerardo Colón por su colaboración en este trabajo.

Referencias

1. Y. Wang, X. Wang, M. Antonietti, Angew. Chem. 2008, 8 68.
2. X. Wang, K. Maeda, A. Thomas, K. Takanabe, G. Xin, J.M. Carlsson, K. Domen, M. Antonietti, Nat. Mater. 2008, 8, 68.
3. X. Wang, K. Maeda, X. Chen, K. Takanabe, K. Domen, Y. Hou, X. Fu, M. Antonietti, J. Am. Chem. Soc. 131, (2010), 1680.
4. M.C. Hidalgo, M. Aguilar, M. Maicu, J.A. Navío and G. Colón, Catal. Today 129, (2007),

OXIHALUROS DE BISMUTO BiOX (X= F, Cl, Br, I) PARA LA DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DE CONTAMINANTES ORGÁNICOS.

Adriana C.Mera B., Yanko Moreno, Héctor D. Mansilla
Facultad de Ciencias Químicas, Universidad de Concepción, Concepción, Chile.
(E-mail: amera@udec.cl)

Palabras claves: contaminantes orgánicos, fotocatálisis, oxihaluros de bismuto.

Introducción: Desde el descubrimiento de la fotocatálisis, se han desarrollado varias investigaciones para lograr la síntesis de materiales semiconductores, los cuales en algunos casos, se han usado como fotocatalizadores en procesos de depuración del ambiente¹.

Aunque existen varios materiales que se han utilizado en procesos de fotocatálisis heterogénea en el campo ambiental²; el uso frecuente del fotocatalizador TiO₂ P-25 de la compañía Degussa, radica en su fuerte poder oxidante, su alta estabilidad, su actividad fotocatalítica en todo el rango de pH; además, es un material de bajo costo y no tóxico. Sin embargo, debido a su gap de energía (3.20 eV) su activación demanda radiación ultravioleta, la cual corresponde únicamente a menos de un 5% del espectro solar. Esto limita en forma importante su eficiencia bajo luz solar. Otra de las desventajas de este semiconductor es la alta tasa de recombinación de los pares electrón-hueco, que se presenta en el proceso fotocatalítico³.

Considerando lo anterior, actualmente es de gran interés desarrollar nuevos fotocatalizadores alternativos al TiO₂ y que sean activos a la luz visible, con el fin de utilizar la radiación solar como fuente de fotones. Recientemente, algunas investigaciones han centrado su atención en un nuevo grupo de semiconductores, denominados oxihaluros de bismuto (BiOX (X=F, Cl, Br y I)), debido a que estos materiales presentan actividad fotocatalítica bajo radiación visible⁴.

Es importante destacar que el cristal de este tipo de materiales puede presentar diferentes morfologías. Sin embargo, las morfologías más estudiadas hasta el momento son las plaquetas y las microesferas porosas, siendo estas últimas las que han mostrado mayor rendimiento fotocatalítico en la degradación de compuestos reactivos⁵.

Un único estudio reportado a la fecha, muestra que es posible sintetizar bajo idénticas condiciones de reacción, microesferas de BiOX (X= Cl, Br, I), utilizando una ruta solvotermal. Se compararon las actividades fotocatalíticas de los materiales sintetizados (BiOCl, BiOBr y BiOI), determinando la degradación de naranja de metilo bajo radiación UV-visible. Este estudio mostro que la mayor actividad fotocatalítica la presentó las microesferas de BiOI, y que esta fue mucho mejor que la presentada por el fotocatalizador tradicional TiO₂ Degussa P-25⁶.

Metodología: En el presente trabajo se sintetizaron 4 oxihaluros de bismuto (BiOF, BiOCl, BiOBr y BiOI), mediante un método solvotermal, utilizando etilenglicol como disolvente y cantidades equimolares de Bi(NO₃)₃•5H₂O y KF, KCl, KBr y KI como fuente de haluros; se usó una temperatura de 160°C y un tiempo de reacción de 12 horas. Los materiales así obtenidos, fueron filtrados, lavados con agua destilada y etanol absoluto. Finalmente fueron secados a 60°C durante 12 h. La caracterización previa de los materiales se realizó

utilizando técnicas como: SEM, TEM, DRX y EDX. La actividad fotocatalítica de los materiales sintetizados se determinó en la degradación bajo radiación UV-Visible del contaminante orgánico ácido cafeico, por un espacio de 140 minutos. El material que presentó la mayor actividad fotocatalítica en el ensayo anterior, se utilizó para determinar los perfiles de degradación de naranja de metilo y ácido gentísico por espacio de 180 minutos bajo la misma radiación. Para esta investigación, después de la reacción fotocatalítica las microesferas de BiOI fueron colectadas por filtración, secadas y reusadas en una nueva reacción fotocatalítica bajo iguales condiciones.

Resultados y Conclusiones: La caracterización previa de los materiales obtenidos, muestra que es posible la obtención de microesferas de los oxihaluros de bismuto: BiOF, BiOCl, BiOBr y BiOI (Figura 1); bajo iguales condiciones de tiempo y temperatura de reacción, utilizando un método solvotermal. Sin embargo, los mejores perfiles de degradación de ácido cafeico, se obtienen con el material BiOI (Figura 2). Igualmente, este material con todos los contaminantes orgánicos probados en este estudio, presenta actividades fotocatalíticas mayores y tiempos de vida media menores que el TiO₂ P-25 (referente comercial) al utilizar radiación UV-visible. Las pruebas de reuso de las microesferas de BiOI muestran una buena estabilidad del material, debido a que se presenta una baja pérdida de actividad fotocatalítica.

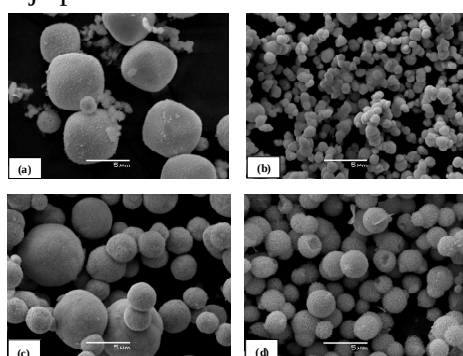


Figura 1. Imágenes SEM de los oxihaluros sintetizados (a) BiOF (b) BiOCl (c) BiOBr (d) BiOI.

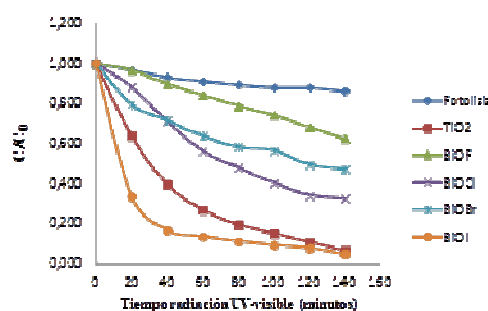


Figura 2. Perfiles de degradación de ácido cafeico en solución acuosa utilizando radiación UV-visible.

Agradecimientos: Los autores agradecen el soporte financiero de los proyectos Fondecyt 1110641 y PIA Anillo ACT-130

Referencias

1. Fujishima, A., Zhang, X., & Tryk, D, *Heterogeneous photocatalysis: From water photolysis to applications in environmental cleanup*. International Journal of Hydrogen Energy 2007. **32**: p. 2664 - 2672.
2. Tacconi, K.R.a.N.R.d., *Solution combustion synthesis of oxide semiconductors for solar energy conversion and environmental remediation*. Chemical Society Reviews, 2009. **38**: p. 1984–1998.
3. A. Alinsafia, F.E., E.M. Abdulkarima, M.N. Ponsa, O. Zahraac, A. Benhammoub, A. Yaacoubib, A. Nejmeddineb, *Treatment of textile industry wastewater by supported photocatalysis*. Dyes and Pigments, 2007. **74**(2): p. 439–445.
4. Wei Pingyu, Y.Q., Guo Lin, *Bismuth Oxyhalide Compounds as Photocatalysts*. Progress in Chemistry 2009. **21**(9): p. 1734-1741.
5. Xin Xiao, W.-D.Z., *Facile synthesis of nanostructured BiOI microspheres with high visible light-induced photocatalytic activity*. Materials Chemistry, 2010. **20**: p. 5866–5870.
6. Xi Zhang, Z.A., Falong Jia, and Lizhi Zhang, *Generalized One-Pot Synthesis, Characterization, and Photocatalytic Activity of Hierarchical BiOX (X = Cl, Br, I) Nanoplate Microspheres*. physical chemistry 2008. **112**(3): p. 747-75.

EVALUACIÓN DEL EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE EDTA EN LA SÍNTESIS DE Bi_2MoO_6 PARA SU USO COMO FOTOCATALIZADOR EN LA DEGRADACIÓN DE ÍNDIGO CARMÍN.

C. Sánchez- Trinidad ¹, A. Martínez-de la Cruz ¹, H.D. Mansilla ².

¹Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica, Universidad Autónoma de Nuevo León, Ciudad Universitaria, C.P. 66451, San Nicolás de los Garza, N.L., México. cecy.sanchezt@gmail.com

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

Resumen: En el presente trabajo se evaluó la actividad fotocatalítica de los Bi_2MoO_6 sintetizados por reacción hidrotermal en presencia de EDTA a diferentes concentraciones. Como modelo de reacción se siguió la degradación fotocatalítica de índigo carmín a 30 ppm bajo radiación tipo solar, los materiales fueron caracterizados para conocer sus propiedades estructurales (DRX), morfológicas (SEM), ópticas (UV-Vis) y superficiales (Fisisorción de N_2).

Palabras claves: Fotocatálisis, Bi_2MoO_6 , Hidrotermal, EDTA, Índigo Carmín

Introducción: El Bi_2MoO_6 es el compuesto más estudiado dentro del sistema Bi_2O_3 - MoO_3 debido a sus propiedades interesantes como conductor de iones, su capacidad dieléctrica y a sus propiedades luminiscentes y catalíticas [1-5]. En el presente trabajo se sintetizó con éxito Bi_2MoO_6 por el método hidrotermal en presencia de EDTA obteniendo importantes modificaciones en las propiedades morfológicas y texturales del molibdato, lo cual mejoró su actividad fotocatalítica en la reacción de degradación de contaminantes orgánicos en medio acuoso como el índigo carmín [8-10].

Metodología Experimental: Los materiales fueron sintetizados por método hidrotermal con 1.968×10^{-2} moles de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich, +99.99%) mezclando en 100mL de una solución acuosa de HNO_3 al 10%(v/v) con 1.405×10^{-3} moles de $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Productos Químicos Monterrey, +99%) disueltos en 100 mL agua destilada. Posteriormente se agregó por goteo una solución de EDTA (0.25M, 0.5M y 1M de EDTA) a la solución de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, seguidamente se agregó por goteo la solución de $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ con agitación vigorosa, el pH se ajustó a 9 con NH_4OH , la solución resultante se colocó en una autoclave a 150°C durante 24h de reacción a presión autógena. Finalmente, los polvos resultantes fueron secados a 70°C durante 24h. Posteriormente se procedió a la caracterización de los materiales por DRX, BET, UV-Vis, SEM y a la evaluación fotocatalítica para la degradación de índigo carmín a 30ppm bajo irradiación tipo solar de luz visible con una lámpara de Xe de 5600 K.

Resultados y conclusiones: Se obtuvieron materiales altamente eficaces y activos para la degradación de índigo carmín en presencia de EDTA por el método hidrotermal, los cuales fueron caracterizados por DRX corroborando la fase cristalina del molibdato de acuerdo a la tarjeta JCPDS 084-0787. Por SEM los resultados mostraron que la morfología y el tamaño de las partículas fueron fuertemente influenciados por el método de síntesis y la adición de EDTA (Figura 1). También se observó que la concentración del aditivo influye

significativamente en las propiedades superficiales y morfológicas de las partículas del molibdato tal y como se indica en la tabla 1. Como una característica del sistema, se observaron partículas en forma de placas a diferentes concentraciones de EDTA, con espesores menores a 20 nm, y longitudes de aproximadamente 100 nm (Figura 1). En el presente trabajo se reporta una forma eficiente para la preparación selectiva de fotocatalizadores con alta actividad fotocatalítica a como se indica en la figura 2.

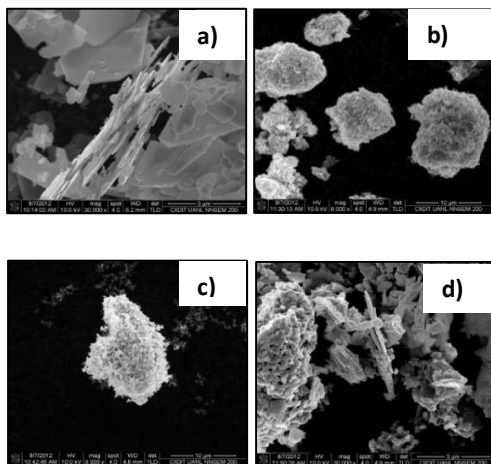


Figura 1: SEM a) Bi_2MoO_6 , b) Bi_2MoO_6 - 0.25M EDTA, c) Bi_2MoO_6 - 0.5M EDTA, d) Bi_2MoO_6 - 1 M EDTA

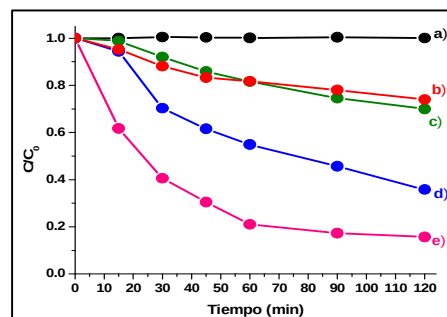


Figura 2: Disminución de la concentración de índigo carmín 30 ppm durante la degradación fotocatalítica en presencia de los molibdatos de bismuto a) Fotólisis, b) Bi_2MoO_6 - 1 M EDTA, c) Bi_2MoO_6 , d) Bi_2MoO_6 -0.5M EDTA, e) Bi_2MoO_6 - 0.25M EDTA

Tabla1: Propiedades ópticas, texturales y cinéticas del Bi_2MoO_6

Material	$t_{1/2}$ (min)	k (min^{-1})	Deg. %	BET (m^2/g)	E_g (eV)
Bi_2MoO_6	144	$4.80 \cdot 10^{-3}$	31	3.73	2.55
Bi_2MoO_6 - 0.25M EDTA	26	$2.66 \cdot 10^{-2}$	85	7.98	2.48
Bi_2MoO_6 - 0.5M EDTA	68	$1.25 \cdot 10^{-2}$	65	7.72	2.53
Bi_2MoO_6 - 1 M EDTA	247	$1.25 \cdot 10^{-2}$	27	10.63	2.54

En resumen, se logró aumentar el área superficial y la modificación de las propiedades morfológicas, el fotocatalizador con mayor actividad resultó ser aquél sintetizado con 0.25M de EDTA. (Ver tabla 1 y figura 2).

Bibliografía

- 1.- F. Favier, E.C. M.P. Zach, T. Benter and R. M. Penner, Science, 2001, 293, 2227;
- 2.- W. N. Li, J. Yuan, X. F. Shen, S. Gomez-Mower, L.P. Xu, S. Sithambaram, M. Aindow and S. L. Suib, Adv. Funct. Mater. S006, 16, 1247.
- 3.- G. Kaltenpoth, M. Himmelhaus, L. Slansky, F. Caruso and M. Grunze, Adv. Mater., 2003, 15.
- 4.- S. Wang, W. Guan, D. Ma, X. Chen, L. Wan, S. Huang and J. Wang, CrystEngComm, 2010, 12, 166.
- 5.- H. Y. Fan, K. Yang, D. M. Boye, T. Sigmon, K. J. Malloy, H. Xu, G. P. Lopez and C. J. Brinker, Science, 2004, 304, 567.
- 6.- O. Ikkala and G. T. Brinke, Science, 2002, 295, 2407.
- 7.- J. Du and Y. Chen, Angew. Chem., Int. Ed., 2004, 43, 5084.
- 8.- W. Shenton, D. Pum, U. B. Sleytr and S. Mann, Nature, 1997, 389, 585.
- 9.- W. Di, M. G. Willinger, R. A. S. Ferreira, X. Ren, S. Lu and N. Pinna, J. Phys. Chem. C, 2008, 112, 18815.
- 10.- L. Xu, J. Shen, C. Lu, Y. Chen and W. Hou, Cryst. Growth Des., 2009, 9, 3129. Phys. Chem. C.

DEGRADACIÓN CATALÍTICA DE FENOL CON CATALIZADOR $\text{MnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ EN REACTOR DE FLUJO CONTINUO. EFECTO DE LA TEMPERATURA Y pH.

C. Valdés¹, J. Villaseñor¹ y M. Mardones²

¹Laboratorio de Fisicoquímica, Instituto de Química y Recursos Naturales, Universidad de Talca, Chile. ²Pacific Chemical, Parque Industrial La Reina, Santiago-Chile

Palabras Claves: Fenol, manganeso, peróxido de hidrógeno.

INTRODUCCIÓN: El fenol es uno de los compuestos más comunes encontrados en efluentes de industrias como refinerías de petroquímicos, farmacéuticas, pesticidas, colorantes y manufactureras de compuestos químicos entre otros. Pequeñas cantidades presentes en agua generan alto grado de toxicidad (LC_{50} ; 5.7-56 ppm en peces). El fenol está en la lista de contaminantes prioritarios por la agencia de protección ambiental de los Estados Unidos (EPA) y las concentraciones máximas de fenol permitidas por la ley en Chile son de 0.5 ppm para descargas fluviales o aguas continentales y dentro de la zona de protección litoral. El peróxido de hidrógeno es una molécula amigable con el entorno, de eficiente y fácil uso. El H_2O_2 no es un oxidante potente cuando es utilizado en oxidación de la mayoría de las sustancias orgánicas, sin embargo éste en presencia de un catalizador se transforma en un potente agente oxidante. Los químicos que son reactivos con peróxidos de hidrógeno son: Nitrilos, aldehídos, alcoholes, aminas, metales, azocompuestos, cianuros, algún tipo de fenoles y sulfuros entre otros. Los óxidos de manganeso han mostrado ser eficientes catalizadores en la oxidación con H_2O_2 . Estos muestran una destacable diversidad en sus estructuras atómicas, muchas de las cuales pueden alojar otros tipos de cationes metálicos. La utilización de óxidos de manganeso como catalizador de procesos de oxidación ha tomado especial relevancia en la catálisis heterogénea.

PARTE EXPERIMENTAL: Se ensayó la descomposición de fenol (50 ppm) en un reactor de flujo continuo relleno con un catalizador preparado a base de MnO_2 soportado sobre alúmina al 0,1 y 0,5 % p/p por el método humedad incipiente. Los catalizadores fueron preparados impregnando una sal de nitrato de manganeso sobre esferas de Al_2O_3 Spheralite de $256 \text{ m}^2/\text{g}$ y 1,5 mm de radio promedio. La impregnación se realizó disolviendo la sal de manganeso en un volumen de agua suficiente para el mojado de las esferas de alúmina previamente calcinada a 500°C (humedad incipiente) durante dos horas. Posteriormente la alúmina impregnada con la sal se sometió a temperatura de 400°C por dos horas en mufla. Para la degradación de fenol se usó un reactor de flujo continuo de 1 cm de diámetro, 70 cm de largo. La temperatura fue controlada utilizando una chaqueta térmica con flujo de agua constante y temperada por el equipo Polystat Refrigerated Circulator (Cole Parmer). Se utilizaron 32 g de catalizador $\text{MnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ con carga de 0,1 y

0,5% p/p respectivamente. Para los análisis, se utilizó un flujo que se ajusta a un tiempo de retención de 14,3 minutos. Todas las mediciones fueron realizadas a temperatura y pH de entrada controlado. Se utilizó peróxido de hidrógeno al 30 % de MERCK. En todas las mediciones se utilizaron 0,0481 moles de H_2O_2 . Se utilizó fenol (99,5 % de pureza) de ANALAR, diluido a 50 ppm en todos los ensayos realizados. Para la cuantificación de fenol y sus intermediarios se utilizó el equipo HPLC Perkin Elmer Serie 200, $\lambda = 280 \text{ nm}$, columna LiChrospher® RP-18, flujo = 1 mL/min, fase móvil metanol (34 %) /agua (64 %)/ácido acético (2%), temperatura de columna 35 °C..

RESULTADOS Y DISCUSIÓN: La degradación de fenol en presencia de catalizador $\text{MnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ y agente oxidante H_2O_2 481 mM se ve afectada por la temperatura como lo muestra la Figura 1, el aumento de 0,1 a 0,5 % afecta, en gran medida, el rendimiento frente a la degradación de fenol, llegando a rendimientos cercanos al 50 %.

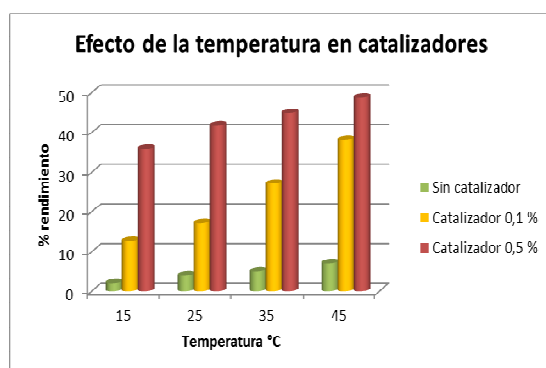


Figura 1

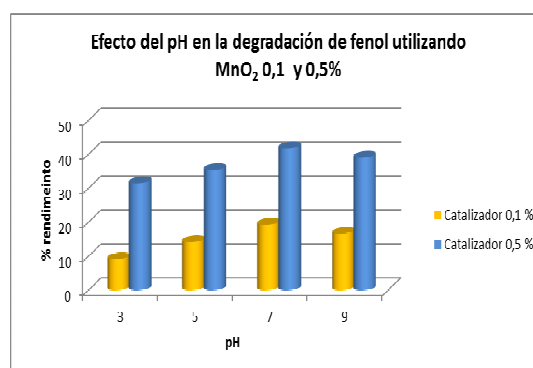


Figura 2

Por otro lado, el rendimiento es apreciablemente afectado por el pH del medio, como se muestra en la figura 2. Se sabe que el H_2O_2 se descompone más rápidamente en medio básico lo que permitiría la formación de radicales hidroxilo que degradan la materia orgánica, en este caso el fenol. El hecho de que a pH 7 tenga mejor rendimiento se puede explicar porque a este pH la superficie del MnO_2 le permite tener sitios tipo $>\text{MnOH}_2^+$ que pueden adsorber el ión fenolato, el cual está en equilibrio con el fenol.

BIBLIOGRAFÍA:

- Agarry, S. E. and B. O. Solomon (2008). International Journal of Environmental Science and Technology 5(2): 223-232.
- Yang L. P., Hu W. Y., Huang H. M. ; Yan B. (2010). Desalination and Water Treatment. 21(1-3): 9.
- Huang, C.-P. and Y.-H. Huang (2009). Applied Catalysis A: General 357(2): 135-141.
- Zhou, H. and D. W. Smith (2002). Journal of Environmental Engineering and Science 1(4): 247-264.
- Villaseñor, J., P. Reyes, et al. (2002). Catalysis Today 76(2-4): 121-131.

ADSORCIÓN DE NO SOBRE CATALIZADORES DE Cu-Na SOPORTADOS EN CERIA

Sichem Guerrero^{a,b,*}, Gonzalo Aguila^a, y Paulo Araya^b

^a *Facultad de Ingeniería y Ciencias Aplicadas, Universidad de los Andes, Avenida San Carlos de Apoquindo 2200, Santiago, Chile*

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

Palabras Claves: Adsorción de NO, Cobre-Sodio, CeO₂

1. Introducción

Una desventaja de los motores de mezcla pobre operando a altas razones aire/combustible es la elevada generación de NO_x. Esta producción de NO_x es promovida adicionalmente en ambientes oxidantes, bajo los cuales no son reducidos eficientemente por el tradicional catalizador de tres vías, y por lo tanto se necesitan diferentes soluciones. Una interesante alternativa es la llamada tecnología de “Almacenamiento y Reducción de NO_x” (NSR, *NO_x Storage Reduction*), donde un catalizador adsorbe y luego reduce los NO_x en ciclos alternados (adsorción/reducción). En estudios previos, mostramos que catalizadores basados en cobre, promovidos con Na y soportados en TiO₂, son altamente activos como adsorbentes de NO [1, 2]. Por otro lado, se ha mostrado que catalizadores de óxidos mixtos de CuO_x-CeO₂ dopados con bario [3], y catalizadores de Ba,K,Co/CeO₂ [4], son altamente activos en el almacenamiento de NO, y también en la oxidación de hollín. Lo anterior, motiva el presente estudio de la adsorción de NO usando catalizadores de cobre soportado en CeO₂ y promovidos con sodio.

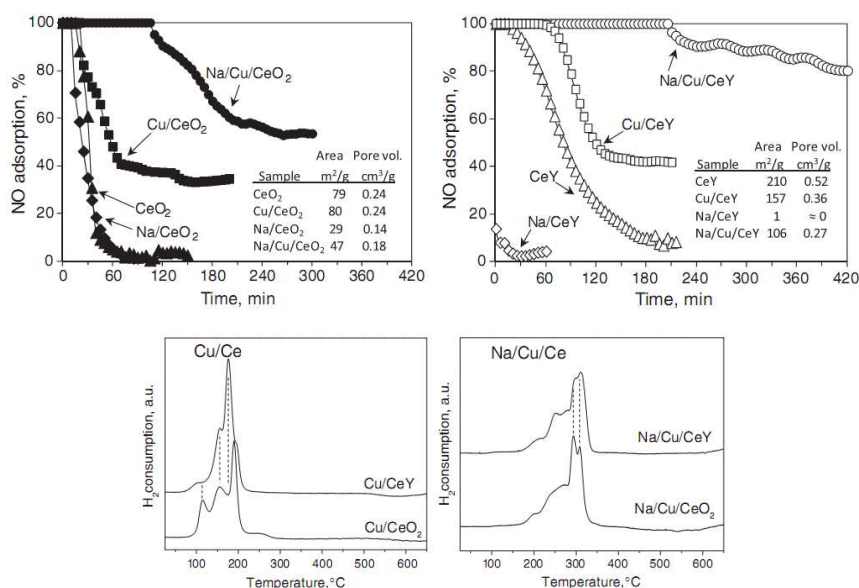
2. Experimental

Para la preparación de los catalizadores se utilizaron dos soportes: i) CeO₂, obtenida por calcinación directa de nitrato de Ce(III) hexahidratado (500 °C por 3 h), y ii) CeO₂ dopada con itrio (CeY), comercial (Aldrich), con 15%p/p de itrio. Ambos soportes fueron impregnados con un 2,5%p/p de Cu, y posteriormente secados a 110°C por 12 horas. Una parte de estos catalizadores fueron impregnados con un 5%p/p de Na. Finalmente, todos los catalizadores fueron calcinados en mufla a 500 °C por 3 horas. Los experimentos de adsorción de NO se realizaron en un reactor flujo pistón usando una razón W/F de 1 g·s/cm³, y a una temperatura de 250 °C. La alimentación consistió en 500 ppm de NO, y 10% de O₂, balanceado en He. Los gases de salida fueron analizados por un equipo FTIR, equipado con una celda de gases. Los catalizadores fueron caracterizados por determinación de área superficial (BET) y distribución de poros, experimentos de reducción

por temperatura programada con H_2 (TPR), difracción de rayos X (XRD), y microscopías electrónicas HR-TEM, y SEM-EDX.

3. Resultados y Conclusiones

Los resultados de actividad y de caracterización de estos catalizadores mostraron que la simultánea presencia de sodio y cobre sobre ceria (CeO_2 o CeY) produce un incremento notable en la capacidad de adsorción de NO. Las especies de cobre catalizan la oxidación de NO a NO_2 , siendo este último más fácil de adsorber por las especies de sodio. El contacto cercano entre ambas especies (Cu-Na) favorece la formación de nitratos en la superficie del catalizador, lo cual significa en un aumento de la adsorción de NO. Además, se encontró que la cercanía de estas especies se relaciona con la reducibilidad del cobre, produciéndose un aumento en la temperatura de reducción de las especies de Cu cuando se encuentra cercano a Na, es decir, la adición de sodio produce un incremento de la reducción del cobre. Por otro lado, la adición de cobre produce un efecto estabilizador del área superficial de estos catalizadores.



Agradecimientos

Este trabajo fue realizado gracias a los fondos de los proyectos FONDECYT N°3100068, y FONDECYT N°1120729.

Referencias

- [1] S.Guerrero, I.Guzmán, G.Aguila, P.Araya, Catalysis Communications 11 (2009) 38–42.
- [2] S.Guerrero, I.Guzmán, G.Aguila, B.Chornik, P.Araya, Applied Catalysis B: Environmental 123–124 (2012) 282–295.
- [3] F.Lin, X.Wu, D.Weng, Catalysis Today 175 (2011) 124–132.
- [4] M.A.Peralta, B.S.Sánchez, M.A.Ulla, C.A.Querini, Applied Catalysis A: General 393 (2011) 184–188.

SÍNTESIS DE β^2 -AMINO ACIDOS VIA HIDROGENACIÓN ASIMÉTRICA

Susan Lühr,^a Jens Holz,^a Armin Börner^{a,b}

^a Leibniz-Institut für Katalyse an der Universität Rostock e.V., A.-Einstein-Str. 29a, 18059 Rostock, Alemania.

^b Institut für Chemie, Universität Rostock, A.-Einstein-Str. 3a, 18059 Rostock, Alemania.

Palabras claves: β^2 -amino ácidos, complejos de rodio, hidrogenación asimétrica.

La síntesis de β^2 -amino ácidos ópticamente puros ha recibido extensiva atención en los últimos años ya que son importantes “building blocks” para la construcción de compuestos biológicamente activos.¹ En el presente trabajo, se describe la hidrogenación asimétrica de derivados de α -aminometilacrilato de alquilo, por medio de la utilización de varios complejos quirales de rodio. (Figura 1).

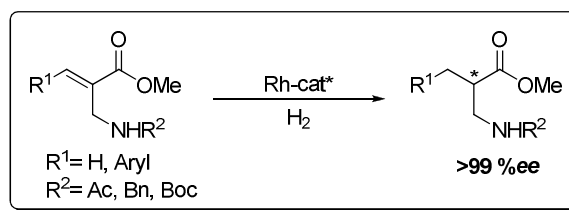


Figura 1: Hidrogenación asimétrica de α -aminometilacrilato de alquilo.

Los sustratos fueron preparados por medio de métodos sintéticos ya reportados, comenzando con la reacción de Baylis-Hillman.^{2,3} La utilización de complejos de rodio conteniendo ligandos bisfosfolanos quirales condujo enantioselectividades de más de un 99% junto con conversión total en la hidrogenación asimétrica de las olefinas proquirales.⁴ Fueron también llevadas a cabo investigaciones de acuerdo a la hidrogenación de una mezcla de isómeros *E/Z*, obteniéndose valores de *ee* de hasta un 90 %.

Referencias

1. S. Abele, D. Seebach, *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 1-15.
2. R. Hoen, T. Tiemersma-Wegman, B. Procuranti, L. Lefort, J. G. De Vries, A. J. Minnaard, B. L. Feringa *Org. Biomol. Chem.* **2007**, 5, 267-275.
3. L. Qiu, M. Prashad, B. Hu, K. Prasad, O. Repic, T. J. Blacklock, F. Y. Kwong, S. H. L. Kok, H. W. Lee, A. S. C. Chan, *PNAS*, **2007**, 104, 16787-16792.
4. a) S. Lühr, O. Zayas, V. Wendisch, A. Börner, *Tetrahedron: Asymmetry* **2012**, 23, 1301-1319. b) S. Lühr, J. Holz, O. Zayas, O. Seidelmann, L. Domke, A. Börner *en preparación*.

ADSORCIÓN DE 4,6- DIMETILDIBENZOTIOFENO (4,6-DMDBT) EN ADSORBENTES TIPO Cu/ZrO₂

P. Baeza^{a,*}, A. Mendez^a, F. Ramirez^a, D. Herrera^a, M. Villarroel^b.

^a Pontificia Universidad Católica de Valparaíso, Instituto de Química, Casilla 4059, Valparaíso, Chile. ^b Universidad Católica Silva Henríquez, Facultad de Educación, General Jofré 462, Santiago, Chile.

Palabras clave: Adsorción, 4,6-dimetildibenzotiofeno, Cu/ZrO₂

INTRODUCCIÓN: Las nuevas regulaciones ambientales respecto del contenido de azufre en los combustibles, han convertido a la desulfuración profunda en un importante tema a investigar. Industrialmente, la hidrodesulfuración (HDS) presenta gran eficiencia cuando se trata de compuestos como dibenzotiofeno (DBT) [1], sin embargo se ha observado que es ineficiente para tratar compuestos derivados del DBT con grupos alquil cercanos al átomo de azufre, como el 4,6-DMDBT [2]. Existen métodos alternativos o complementarios a la HDS, entre los que se incluye la adsorción. La adsorción de tiofeno y otros compuestos orgánicos ha sido investigada [3, 4]. La adsorción competitiva en una mezcla de DBT con benceno, muestra que hay selectividad hacia la adsorción compuestos refractarios [5], debido a una mejor capacidad de retrodonación de electrones. En investigaciones anteriores, muestras de cobre soportado en zirconia fueron estudiadas para Tiofeno [2, 3] y DBT [5] a temperatura y presión atmosférica. Los resultados de este trabajo indican que las mayores capacidades son observadas en adsorbentes tratados con un flujo de N₂O a 90°C, por este método se genera una mayor cantidad de Cu⁺¹. En el presente trabajo se estudió la adsorción de una molécula refractaria (4,6-DMDBT) y la adsorción competitiva de piridina y 4,6-DMDBT, presentes en la misma alimentación, sobre Cu/ZrO₂

EXPERIMENTAL: Las condiciones de trabajo y las técnicas de caracterización son similares a las utilizadas en trabajos anteriores [5]. Los contenidos de cobre utilizados fueron 2%, 4%, 6%, 8%, 10% con zirconia, obtenida por calcinación a 300°C por 3 horas (Z-300), como soporte. Para los experimentos de adsorción se cargó en el reactor un lecho de 500mg de adsorbente, la alimentación utilizada fue una mezcla de 2000 ppm de 4,6-DMDBT en n-octano, a una velocidad de 0,5 mLmin⁻¹. Las muestras fueron colectadas cada 5 min, hasta la saturación del adsorbente. Para el experimento de competitividad se utilizó una mezcla de 1:1 de 4,6-DMDBT y piridina, en las mismas condiciones. Las muestras fueron analizadas por cromatografía gaseosa usando un equipo Shimadzu GC-2010 con detector FID, una columna capilar del tipo SPB-5 (L 30m, I.D. 0.25 mm, Film 0.25mm), se inyectaron 0,5 µL de muestra con la ayuda de un autosampler, las condiciones de calentamiento fueron las mismas que en estudios anteriores [5].

RESULTADOS Y DISCUSIÓN: La Zirconia (Z-300) en las condiciones estudiadas, no

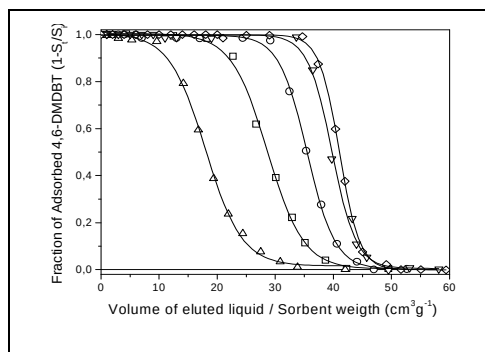


Figura 1: Adsorción de 4,6-DMDBT sobre Cu/Z-300, a distintos contenidos de Cu, (Δ) 2%Cu, ($\square$) 4%Cu, ($\circ$) 6%Cu, (∇) 8%Cu and ($\diamond$) 10%Cu.

presenta capacidad de adsorción. La Figura 1 (curva de adsorción), muestra que la adsorción de 4,6-DMDBT depende del contenido de cobre. Luego la capacidad de saturación, calculada con el área bajo la curva de adsorción, alcanza un valor de 0,59 mmol de 4,6-DMDBT por gramo de adsorbente, observándose un valor constante a un contenido de cobre cercano al 8%. Este resultado está relacionado con la fracción de superficie cubierta por cobre, determinada por migración electroforética, la cual también alcanza un valor máximo a un contenido a un 8%, luego a contenidos mayores se comienzan a

formar especies tridimensionales de CuO, determinadas por DRX. A pesar de que la muestra Z-300 tiene un mayor volumen de poro, la adición de cobre causa un incremento en la capacidad de adsorción sin producir cambios en el tamaño de poro, por lo que la capacidad de adsorción no esta relacionada con el volumen de poro o su microporosidad, sino que más bien con la habilidad de dispersar el Cu^{+1} .

En el experimento para determinar la competitividad, se utilizó el adsorbente con mayor capacidad de adsorción de 4,6-DMDBT, y se evaluó la presencia de un compuesto nitrogenado (piridina), en igual concentración (Figura 2). Como era de esperar, la capacidad de adsorción de 4,6-DMDBT decrece, sin embargo su disminución no es proporcional a la cantidad de piridina presente (solo un 35%) indicando que el adsorbente presentaría mayor selectividad hacia la adsorción de 4,6-DMDBT, atribuido al tamaño y a que presenta un mayor valor de energía de adsorción que la piridina.

CONCLUSIONES: El Cu^{+1} presenta una mayor capacidad de adsorción, cuando es soportado en Z-300, la cual es proporcional al contenido de Cu y su dispersión. Además el Cu/ZrO₂ presentaría cierto grado de selectividad para la molécula 4,6-DMDBT en presencia de piridina.

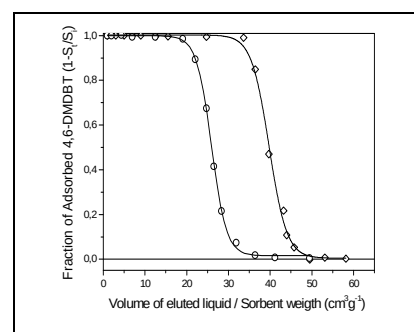


Figura 2: Adsorción de 4,6-DMDBT sobre 10%Cu/Z-300, 4,6-DMDBT ($\diamond$), y 4,6-DMDBT más piridina ($\circ$).

AGRADECIMIENTOS: FONDECYT 11100165.

REFERENCIAS: [1] A. Avidan, B. Klein, R. Ragsdale, Hydrocarbon Process, 80 (2001) 47-53. [2] E. Altamirano, J.A. de Los Reyes, F. Murrieta, M. Vrinat, J. Catal., 235 (2005) 403-410. [3] J. Weitkamp, M. Schwartz, S. Ernst, J. Chem. Soc., Chem. Commun. (1991) 1133-1134. [4] J. Yun, D. Choi, S. Kim, AIChE J. 44 (1998) 1344-1350. [5] P. Baeza, G. Aguila, G. Vargas; J. Ojeda, P. Araya. Applied Catalysis B: Environmental, 111-112 (2012) 133-140.

CONVERSIÓN CATALÍTICA DE ÁCIDO ABIÉTICO SOBRE CARBONES ACTIVADOS

L. Peralta¹, R. García¹, N. Escalona¹, C. Sepúlveda¹ y C. Segura²

¹Universidad de Concepción, Facultad de Ciencias Químicas, Edmundo Larenas 129. Casilla 160 - c. Concepción, Chile

²Universidad de Concepción, Unidad de Desarrollo Tecnológico, Avda. Cordillera 2634, Parque Industrial Coronel, Coronel, casilla 4051 correo 3, Concepción, Chile

E - mail: loreperalta@udec.cl

Palabras Claves: ácido abiético, carbón activado.

Introducción

Los aceites de resina cruda o *tall oil*, subproductos del pulpaje *Kraft* de la madera de pino en la producción del papel, poseen un excelente potencial para ser convertidos en biocombustibles de tercera generación. Estos aceites de resina se componen en un 85% de ácidos resínicos, y un 70% de estos, corresponden a ácidos tipo abiético [1]. Se plantea que estos ácidos se pueden convertir en compuestos saturados removiendo el grupo carboxílico. Actualmente, *Canmet Energy* produce combustibles tipo diesel mediante hidrogenación catalítica de aceites vegetales utilizando catalizadores NiMo/Al₂O₃ y CoMo/Al₂O₃, mientras que el Instituto *Umsicht* convierte aceites vegetales y grasas utilizando carbón activado como catalizador, sin pasar por el proceso de hidrotratamiento [2]. Se destacan como ventajas de los biocombustibles de tercera generación obtenidos del *tall oil* por catálisis con carbón activado, el bajo costo del catalizador y su neutralidad respecto al ciclo de CO₂ [3]. En el presente trabajo se muestran los resultados preliminares del tratamiento catalítico de ácido abiético, usando reactor batch y carbones activados comerciales como catalizador.

Parte experimental

Como catalizadores se usaron dos carbones activados comerciales (CGRAN y DARCO) y dos modificaciones de éstos logradas mediante tratamiento térmico en He, con el objetivo de modificar su química superficial (CGRAN-He y DARCO-He). Los experimentos de conversión catalítica se llevaron a cabo en un reactor batch, usando 100 mg de catalizador, 8 mg de ácido abiético y 80 mL de decahidronaftaleno (decalina), a 300°C y 20 bar de presión de nitrógeno. Se estudio además (a 25 °C y 1 atm), la velocidad y capacidad de adsorción del ácido abiético disuelto en decalina, en los dos carbones activados comerciales. La disminución de la concentración de ácido abiético se determinó mediante UV-VIS. La caracterización de los catalizadores consideró, adsorción de N₂ a 77K, Descomposición Térmica Programada (DTP) y acidez total con n-butil amina.

Resultados y discusión

Los resultados de conversión de ácido abiético dependiendo del tiempo de reacción y del tipo de carbón activado usado, fluctuaron entre 23 % a 55 %, evidenciando que estos catalizadores presentan actividad para la conversión de esta molécula. La funcionalidad química de los carbones activados, permiten explicar el comportamiento observado de actividad catalítica, expresada como conversión por unidad de área (Figura 1). Los perfiles de DTP del carbón CGRAN, de menor actividad catalítica, muestran una gran cantidad y

diversidad de grupos funcionales superficiales. Al disminuir estos grupos mediante modificación térmica con He (CGRAN-He), aumenta la actividad catalítica. Por su parte el carbón DARCO y su modificación DARCO-He, se caracterizan por una baja concentración y variedad de grupos funcionales, por tanto, presentan mayor actividad catalítica.

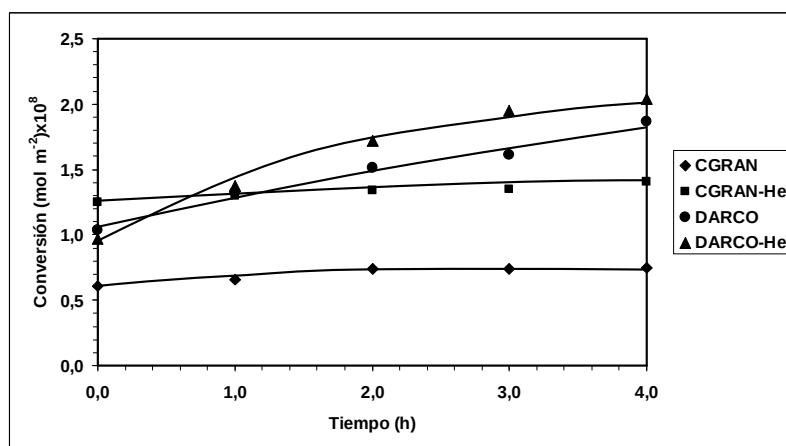


Figura 1: Conversión de ácido abiético en función del tiempo

Las medidas de acidez total fueron consistentes con los perfiles de DTP, mostrando mayor acidez para el carbón CGRAN y menor acidez para los carbones CGRAN-He, DARCO y DARCO-He. La caracterización textural permitió observar un ligero aumento en el tamaño medio de los poros, debido al tratamiento térmico con He. Los resultados de la adsorción de ácido abiético muestran que el carbón CGRAN presenta mayor velocidad y capacidad de adsorción que el carbón DARCO. Este resultado y la mayor actividad catalítica del carbón DARCO, estarían indicando una fuerte adsorción del ácido abiético en el carbón CGRAN. Se concluye que los grupos funcionales superficiales presente en los carbones activados, generan una adsorción irreversible del ácido abiético, provocando una disminución de los sitios activos.

Agradecimientos: Proyecto FONDEF D08-I-1156.

Referencias:

- [1] R. Coll, Udas, W.A. Jacoby. *Conversion of the rosin acid fraction of crude tall oil into fuels and chemicals*. Energy and fuels, volumen 5, 2001, 15, 1166-1172, p. 1166, 1167.
- [2] F. Landeros. *Ensayos de craqueo catalítico de subproductos de plantas de celulosa, a biodiesel o gasolina, utilizando catalizadores carbonosos de acidez y porosidad controladas*. Tesis de Pregrado, Universidad de Concepción, 2011, p. 6.
- [3] A. Demirbas. *Biofuels sources, biofuel policy, biofuel economy and global biofuel projections*. Energy conversion and management 49 (2008) 2106-2116, p. 2107.

Efecto del soporte en la conversión del 2-metoxifenol sobre catalizadores de Re metálico.

N. Martínez¹, C. Sepúlveda¹, N. Escalona¹, R. García¹.

¹ *Universidad de Concepción, Facultad de Ciencias Químicas, Edmundo Larenas 129. Concepción, Chile.*

E-mail: nataliamartinez@udec.cl

Introducción

Debido a la escasez de petróleo, la biomasa se ha transformado en una interesante alternativa para la obtención de combustibles líquidos alternativos a los derivados del petróleo. El bio-oil obtenido a partir de la pirólisis de la biomasa es químicamente inestable, por lo que es necesario someterlo a hidrot ratamiento catalítico (hidrodeoxigenación (HDO)) para obtener biocombustibles de alta calidad comparables a los derivados del petróleo. Investigaciones han demostrado que el uso de metales nobles [Ru, Pd, Rh y Pt] como catalizadores favorecen la hidrogenación y la remoción de compuestos oxigenados en reacciones de HDO [1]. En relación al efecto del soporte, se ha observado que soportes menos ácidos como el carbón activado y la sílice favorecen la actividad y estabilidad de los catalizadores por una disminución en la deposición de coque en reacciones de HDO de guaiacol [2]. Además, C. Sepúlveda y col. [3,4] mostraron que reacciones de HDS y HDO se ven favorecidas cuando se usa sílice como soporte para catalizadores de renio. En la actualidad no se ha reportado el uso de catalizadores basados Re metálico en reacciones de HDO de guaiacol. Por esta razón, el objetivo de este trabajo fue estudiar el efecto del soporte en la conversión del guaiacol sobre catalizadores de Re metálico.

Palabras claves: hidrodesoxigenación, guaiacol, renio metálico.

Experimental

Los catalizadores Re/soporte fueron preparados mediante exceso de solvente usando NH_4ReO_4 99% Aldrich como precursor, y como soportes se utilizaron: SiO_2 (Grace 432, S_{BET} :), $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (HA 100 5P), $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (TF 126) y ZrO_2 (Monoclinic Saint Gobain Norpro). La HDO de guaiacol se llevó a cabo en un reactor de lecho fijo y flujo continuo a 275 °C bajo una presión total de 3 MPa de H_2 , utilizando una alimentación de líquido de 28800 ppm de guaiacol disuelto en dodecano, con una velocidad espacial de líquido (LHSV) de 27 h^{-1} y un GHSV H_2 de 3600 h^{-1} . Se utilizó 0,2 g de catalizador, el cual fue reducido *insitu* a 400 °C por 4 h. Los productos fueron analizados por cromatografía gaseosa en un cromatógrafo equipado con una columna tipo DB1 equipado con un detector de ionización de llama (FID). Los catalizadores fueron caracterizados por adsorción/desorción N_2 a 77 K y reducción térmica programada (TPR).

Resultados y discusión

La Figura 1 muestra los resultados de actividad catalítica obtenidos bajo régimen estacionario (después de 9 h) de los catalizadores de Re en función del tipo de soporte. En la Figura 1 se observa que la actividad catalítica decrece en el siguiente orden: $\text{Re/SiO}_2 > \text{Re/SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3 \geq \text{Re/Al}_2\text{O}_3 > \text{Re/ZrO}_2$, lo que demuestra que el soporte influencia la actividad catalítica. Esta influencia se ve claramente en los diferentes perfiles de reducción de los catalizadores, tal como se muestra en la Figura 2. En esta Figura se observa que la intensidad del pico de reducción de las especies de Re_2O_7 decrece en el siguiente orden: Re/SiO_2 (328°C) > $\text{Re/SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (325°C) > $\text{Re/Al}_2\text{O}_3$ (370°C) > Re/ZrO_2 (300°C). Por otro lado, los catalizadores de $\text{Re/SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\text{Re/Al}_2\text{O}_3$ presentaron picos intensos a 340°C y 390°C respectivamente. Estos picos estarían asociados a la reducción de clústers de Re_2O_7 formado por la presencia de precursor (NH_4ReO_4) sobre la superficie de los soportes $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ y Al_2O_3 . Por otro lado, la menor temperatura de reducción del Re/ZrO_2 indica una baja interacción metal-soporte, la cual favorece la reducción del renio. Estas diferencias de interacción metal-soporte sugieren que el Re metálico debe presentar diferentes dispersiones sobre los soporte. Por lo tanto, la mayor conversión observada por el catalizador Re/SiO_2 se debe probablemente a una mejor dispersión de Re metálico, medidas de quimisorción de H_2 confirmarán estos resultados.

Gráfico 1: actividad catalítica para conversión de guaiacol

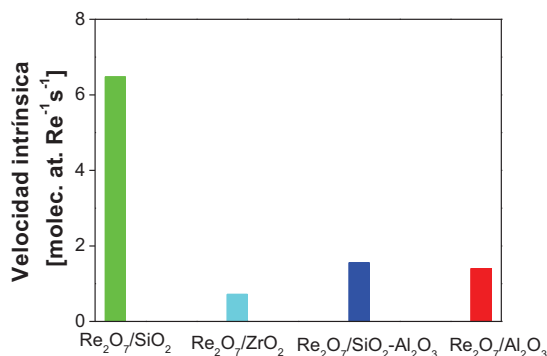


Figura 1

Gráfico 2: TPR para catalizadores de Re/soporte

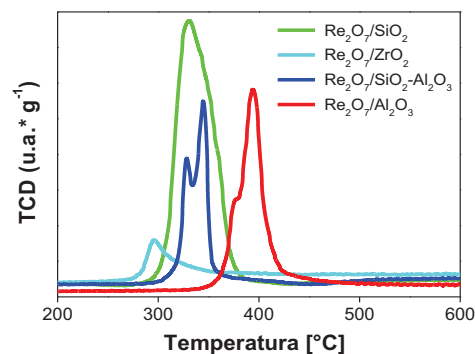


Figura 2

Agradecimiento: Proyecto FONDECYT 1100512

Referencias

- [1] A. Gutierrez, R.K. Kaila, M.L. Honkela, R. Slioor, A.O.I. Krause, *Catalysis Today*, 147, (2009), 239
- [2] A. Centeno, E. Laurent, B. Delmon, *J. Catal.* 154 (1995) 288.
- [3] C. Sepúlveda, V. Bellière, D. Laurenti, N. Escalona, R. García, C. Geantet, M. Vrinat, *Applied Catalysis A: General* 393 (2011) 288–293
- [4] C. Sepulveda, R. García, N. Escalona, D. Laurenti, L. Massin, M. Vrinat, *Catal. Lett.* (2011) 141:987–995.

HIDRODESNITROGENACIÓN (HDN) DE PIRIDINA UTILIZANDO SISTEMAS DE LECHOS APILADOS

E. Camú¹, M. Villarroel², F.J. Gil-Llambias¹, M.S. Ureta Zañartu¹, A. Méndez³, P. Baeza³.

¹ Universidad de Santiago, Facultad de Química y Biología, Casilla 40, Correo 33, Santiago, Chile.

² Universidad Católica Silva Henríquez, Casilla 28, Correo 22, Santiago, Chile.

³ Pontificia Universidad Católica de Valparaíso, Instituto de Química, Casilla 4059, Valparaíso, Chile.

Palabras claves: Hidrodesnitrogenación (HDN), Piridina, Lechos apilados.

INTRODUCCIÓN: Un estudio reciente [1] señala que el petróleo seguirá siendo una de las principales fuentes energéticas hacia el año 2030, por lo que es necesario el diseño de catalizadores que sean más activos en el tratamiento de las distintas fracciones de este [2]. Considerando que una de las etapas determinantes en la conversión de moléculas nitrogenadas en la reacción de hidrodesnitrogenación (HDN) es la hidrogenación (HYD) [3], y que las propiedades hidrogenantes del renio han sido comprobadas en reacciones de hidrotratamiento [4], se diseñó un sistema catalítico de lechos apilados para llevar a cabo la HDN de piridina, el cual está compuesto de un primer lecho hidrogenante de Re/ γ -Al₂O₃ y un segundo lecho en donde se realiza la HDN (Ni-Mo/ γ -Al₂O₃).

EXPERIMENTAL: Los catalizadores fueron preparados como en estudios anteriores [5]. Los contenidos metálicos de los catalizadores de Re/ γ -Al₂O₃, fueron: 0,5; 1,5 y 3,0 átomos nm⁻²; y del catalizador de NiMo/ γ -Al₂O₃ fue 1,6 átomos nm⁻² y 3,0 átomos nm⁻², para Ni y Mo, respectivamente. La reacción se llevó a cabo en un micro reactor de flujo continuo a tres temperaturas de reacción (300, 325 y 350°C), a 30 atmósferas de presión y con un flujo de alimentación de 30 mL h⁻¹. Para evaluar la actividad de HDN, se utilizó como alimentación una mezcla de piridina 5000 ppmv en decalina, y se determinaron las conversiones, en primer lugar de cada uno de los lechos simples, utilizando 1 g de Re/ γ -Al₂O₃ o Ni-Mo/ γ -Al₂O₃, y posteriormente de los sistemas de lechos apilados de 0,5 g de Re/ γ -Al₂O₃/0,5 g de Ni-Mo/ γ -Al₂O₃ (Re//NiMo). La alimentación y las muestras obtenidas se analizaron por cromatografía gaseosa en un cromatógrafo Shimadzu GC-2010, con una columna capilar SPB-5, detector FID e inyectando 0.5 µL de muestra con la ayuda de un autosampler.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN: En la Figura 1 se muestran los resultados de conversión de piridina a las 3 temperaturas de reacción cuando en el reactor hay: (a) sólo catalizador de Re (3,0) (mNiMo=0,0 g); (b) sólo catalizador NiMo (mNiMo=1,0 g); y, (c) lechos apilados de Re//NiMo (mNiMo=0,5 g). Cabe señalar que la masa total de catalizador o lecho apilado dentro del reactor se mantuvo constante e igual a 1,0 g. Entonces, si no hubiera sinergismo entre los lechos de Re y NiMo, estos tendrían una actividad igual a la suma de ambas actividades, la cual está representada por las líneas punteadas a cada temperatura. Sin embargo, en la Figura 1 se observa que la actividad de los lechos apilados es siempre mayor que el valor correspondiente en las líneas punteadas. Lo anterior indica que el

catalizador de Re, en el lecho superior, hidrogenaría la molécula de piridina, promoviendo su posterior HDN en el catalizador de NiMo/ γ -Al₂O₃.

En la Tabla 1 se muestran los resultados de conversión de piridina hacia: a) pentilamina, (producto de HYD en el mecanismo de HDN [3]), y b) pentano (producto de HDN directa en el mecanismo de HDN [3]). Se observa que cuando en el reactor se tiene solamente NiMo, sólo hay conversión hacia pentano y cuando se utiliza sólo Re se favorece la conversión a pentilamina. Esta conversión

aumenta al disminuir la temperatura, al contrario de lo que ocurre con la conversión de pentano, probablemente debido a una menor formación de H₂S, lo que favorece la hidrogenación de las moléculas. Finalmente, cuando se utilizó un sistema de lechos apilados, se obtuvo una mayor conversión hacia el producto de HDN que al utilizar sólo el lecho de NiMo, lo cual se debería a que la incorporación de Re facilita la formación de intermediarios hidrogenados, los que son más fáciles de hidrodesnitrogenar. Resultados similares se obtuvieron al trabajar con Re(0,5)/ γ -Al₂O₃ y Re(1,5)/ γ -Al₂O₃ como lecho hidrogenante.

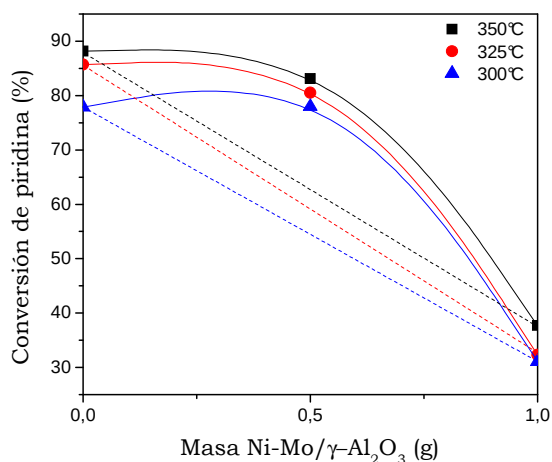


Figura 1: Conversión de piridina (%) para distintos sistemas a tres temperaturas de reacción

Tabla 1: Conversión (%) hacia los productos de la HYD o HDN de piridina						
Temperatura (°C)	NiMo/ γ -Al ₂ O ₃		Re(3,0)/ γ -Al ₂ O ₃		Re(3,0)//NiMo	
	pentilamina	pentano	pentilamina	pentano	pentilamina	pentano
300	0,0	0,9	34,5	0,0	30,0	2,9
325	0,0	1,6	23,6	0,5	18,6	11,2
350	0,0	4,4	4,9	1,8	3,3	19,2

CONCLUSIONES: La incorporación de un lecho hidrogenante previo de Re/ γ -Al₂O₃ en un sistema de HDN favorece la hidrogenación de piridina, facilitando la remoción de nitrógeno.

AGRADECIMIENTOS: Proyecto Fondecyt N°1095120, Pontificia Universidad Católica de Valparaíso.

REFERENCIAS: [1] A. Mirchi, S. Hadian, K. Madani, O.M. Rouhani and A.M. Rouhani, *Energies*, 5 (2012) 2626. [2] Y. Saih and K. Segawa, *App. Catal.*, 353 (2009) 258. [3] F. Valdevenito, R. García, N. Escalona, F.J. Gil-Llambias, S.B. Rasmussen and A. López-Agudo, *Catal. Com.*, 11 (2010) 1154 [4] A. Méndez, M. Villarroel, F.J. Gil-Llambías, P. Ávila, S.B. Rasmussen, P. Baeza. "Hidrodesulfuración utilizando lechos apilados de Re(o W)//NiRe: Enfoque hacia una Hidrodesulfuración profunda, CICAT 2012, Argentina. [5] M. Villarroel, E. Camú, N. Escalona, P. Ávila, S.B. Rasmussen, P. Baeza and F. Gil-Llambías, *App. Catal.*, 399 (2011) 63.

EFFECTO DEL pH DE IMPREGNACIÓN Y LA ADICIÓN DE NÍQUEL SOBRE CATALIZADORES DE W/ γ -ALÚMINA EN LA CONVERSIÓN DEL 2-METOXIFENOL

P.Olivera¹, C. Sepulveda¹, N. Escalona¹, R. Garcia¹, J.L. García Fierro².

¹ Universidad de Concepción, Facultad de Ciencias Químicas, Edmundo Larenas 129. Concepción, Chile.

² Instituto de Catálisis y Petroquímica, CSIC, Cantoblanco, 28049 Madrid, España.

E-mail: paolivera@udec.cl

Palabras claves: Hidrodesoxigenación, W/ Al_2O_3 , efecto del pH.

Introducción

La biomasa se ha convertido en una fuente atractiva para la obtención de combustibles y productos químicos, en respuesta al inminente agotamiento de los combustibles fósiles y la creciente preocupación por la protección del medio ambiente [1]. El bio-oil obtenido a partir de la pirolisis de la biomasa es un potencial biocombustible, pero su uso directo puede causar algunas dificultades debido a su alta viscosidad, bajo poder calorífico, inestabilidad química y corrosividad [2], además de presentar un alto contenido de compuestos oxigenados (40%). Debido a estas propiedades nocivas es necesario un proceso de mejoramiento catalítico, como es la hidrodesoxigenación (HDO), que permite eliminar los grupos oxigenados.

Los catalizadores más estudiados para la HDO del guaiacol (2-metoxifenol), molécula más representativa del bio-oil, son los de CoMo y NiMo soportados en Al_2O_3 [3]. Pero la necesidad de encontrar nuevos catalizadores con mejores propiedades para las reacciones de HDO, ha llevado a buscar catalizadores con mayor multifuncionalidad. Con respecto a esto se ha reportado que los catalizadores de W tienen un carácter más hidrogenante que los basados en Mo [4] bajo condiciones de hidrodesulfuración, por esta razón es atractivo en la HDO de compuestos oxigenados, debido a que la hidrogenación es un paso importante en el mecanismo de reacción de compuestos tipo guaiacol. Sin embargo, no se han encontrado trabajos que utilicen este catalizador en la conversión del guaiacol.

En el presente trabajo se estudia el efecto del pH de impregnación y la adición de níquel sobre catalizadores de W/ γ - Al_2O_3 en la reacción de conversión del 2-metoxifenol.

Parte experimental

Los catalizadores con un contenido metálico de un 12 % de W soportado sobre γ - Al_2O_3 se prepararon por impregnación en exceso de disolvente a tres diferentes pH (1.5, 7 y 9) y el catalizador más activo en la conversión del guaiacol fue promovido con un 2 % de Ni por impregnación sucesiva y simultánea. Los catalizadores fueron sulfurados “*ex-situ*” por una mezcla al 10 % de $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ y la reacción se llevó a cabo en un reactor “*Batch*” a 5 MPa de presión y 300°C. Los productos de reacción se analizaron en un cromatógrafo de gases y los catalizadores se caracterizaron por adsorción/desorción de N_2 a 77K, migración electroforética, medidas de acidez por potenciometría, reducción térmica programada (TPR) y espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS).

Resultados y discusión

Los resultados de velocidad inicial, obtenida de las curvas de conversión en función del tiempo, muestran que los catalizadores W/Al₂O₃ impregnados a diferentes pH no se modifican significativamente, tal como se muestra en la Tabla. Sin embargo, en la Tabla se observa que el catalizador de W/Al₂O₃ impregnado a pH 7 presenta una velocidad mayor a las 4 h de reacción que los otros catalizadores, sugiriendo que el pH de impregnación modifica la conversión del guaiacol. En la Figura 1 se observa que la razón (Fenol/Catecol), calculada al 10 % de conversión de guaiacol, es diferente para los tres catalizadores monometálicos, sugiriendo que el pH de impregnación del W modifica significativamente los sitios activos. El catalizador impregnado a pH 7 presenta una mayor razón (Fenol/Catecol), seguido por el impregnado a pH 9 y 1,5. Los resultados de caracterización muestran que la mayor actividad no se correlaciona con la dispersión de la fase activa. El catalizador de W/Al₂O₃ impregnado a pH 7 presenta una menor dispersión que el impregnado a pH 9 y mayor que a pH 1,5. Sin embargo, el catalizador impregnado a pH 7 presenta un grado de sulfuración ligeramente mayor que los otros catalizadores. Por lo tanto, la mayor conversión a las 4 h de reacción se puede deber a una combinación de sulfuración de la fase activa, dispersión y cambio del mecanismo de reacción. Además, la Tabla muestra que la incorporación de Ni mediante impregnación sucesiva aumenta en mayor grado la conversión del guaiacol. Esto se debe probablemente a un incremento del grado de sulfuración del W, tal como lo muestran los resultados de XPS y TRP-S.

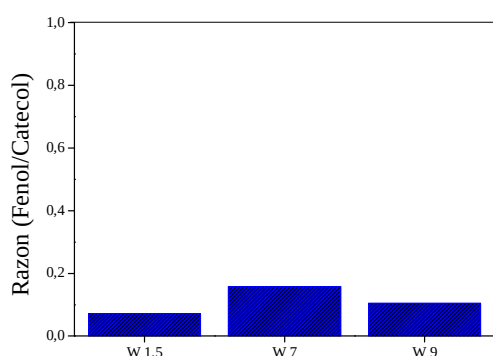


Figura1: Razón (Fenol/Catecol) de catalizadores de W/Al₂O₃ a diferentes pH de impregnación.

Tabla de velocidades de los catalizadores		
Catalizadores soportados en Al ₂ O ₃	Velocidad inicial (*10 ⁶ molg ⁻¹ s ⁻¹)	Velocidad a 4 h de reacción (*10 ⁶ molg ⁻¹ s ⁻¹)
W pH 1,5	3,0	1,2
W pH 7	2,8	1,7
W pH 9	2,7	1,0
NiW pH7*	5,0	2,2
NiW pH7**	3,3	1,8

* Impregnado sucesivamente.

** Impregnado simultáneamente.

Agradecimientos: Proyecto FONDECYT N° 1100512

Referencias:

- [1] A. Gutierrez, R. K. Kaila, M. L. Honkela, R. Slioor, A. O. I. Krause, Catal. Today 147(2009) 239.
- [2] S. Vitolo, M. Seggiani, P. Frediani, G. Ambrosini, L. Politi, Fuel 78 (1999) 1147.
- [3] S. Echeandia, P.L. Arias, V.L. Barrio, B. Pawelec, J.L.G. Fierro, Appl. Catal. B: Env. 101 (2010) 1.
- [4] N. Bui, D. Laurenti, P. Afanasiev, C. Geantet, Appl. Catal. B: 101 (2011) 239.

REFORMADO DE CH₄ CON CO₂ EN CATALIZADORES Ni/C: ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DE LOS GRUPOS FUNCIONALES DEL SOPORTE.

N. Morales¹, R. García¹, N. Escalona¹, G. Soto-Garrido¹, C. Sepúlveda¹ y L. Radovic²

¹Universidad de Concepción, Facultad de Ciencias Químicas, Edmundo Larenas 129, Concepción, Chile

²Universidad de Concepción, Facultad de Ingeniería, Edmundo Larenas 215, Concepción, Chile

E - mail: nataliamorales@udec.cl

Palabras Claves: Reformado seco de metano, carbón activado, soporte

Introducción

Como está reconocido, el incremento en las actividades humanas ha provocado el aumento en la concentración de dióxido de carbono (CO₂) y de metano (CH₄) [1]. Todo esto ha generado diversos estudios con el fin de minimizar la concentración de estos gases y contribuir a la reducción del efecto invernadero. Una alternativa es la transformación por vía catalítica, de estos gases en otros productos de interés. Al respecto se destaca el reformado catalítico de CH₄ con CO₂ el cual produce la mezcla H₂/CO, útil en la síntesis de Fischer - Tropsch y obtención de metanol [2]. El uso de carbones activados como soporte de catalizadores en el reformado seco de metano ha sido reportado [3,4]. Sin embargo, no se menciona la influencia de la textura y química superficial del soporte, tanto en la actividad catalítica, como en la razón H₂/CO obtenida. Recientemente, se inició un estudio con el objetivo de analizar la influencia de los grupos funcionales superficiales en la actividad y selectividad catalítica de catalizadores de Ni soportados en carbones activados [5]. En dicho trabajo se encontró que modificaciones del soporte pueden aumentar o disminuir la actividad catalítica, dependiendo del tipo de modificación y del tipo carbón activado. En el presente trabajo, se avanza en la identificación de los grupos funcionales del soporte que promueven una mayor actividad catalítica y aquellos grupos que la afectan negativamente. Se espera establecer la relación de los grupos funcionales del soporte en la dispersión metálica y en la posterior actividad catalítica.

Parte experimental

Se prepararon dos series de catalizadores de Ni con el mismo contenido metálico, mediante impregnación incipiente, usando carbón activado de cuesco de durazno (CUDU) y aserrín de pino (CAPI) y sus correspondientes modificaciones térmicas con He (CUDU-He y CAPI-He). Las medidas de actividad catalítica se realizaron en un reactor de cuarzo de lecho fijo y flujo continuo a presión atmosférica y temperaturas de 650, 700 y 750 °C. El análisis de los productos de reacción se realizó en un cromatógrafo de gases y los catalizadores se caracterizaron por análisis de acidez superficial mediante potenciometría, adsorción de N₂ a 77 K y desorción térmica programada (DTP).

Resultados y discusión

Los resultados de la conversión de metano que se muestran en la Figura 1, indican que al eliminar grupos superficiales al soporte, la actividad catalítica para la serie Ni/CUDU se ve disminuida; mientras que para la serie Ni/CAPI, la actividad se ve favorecida.

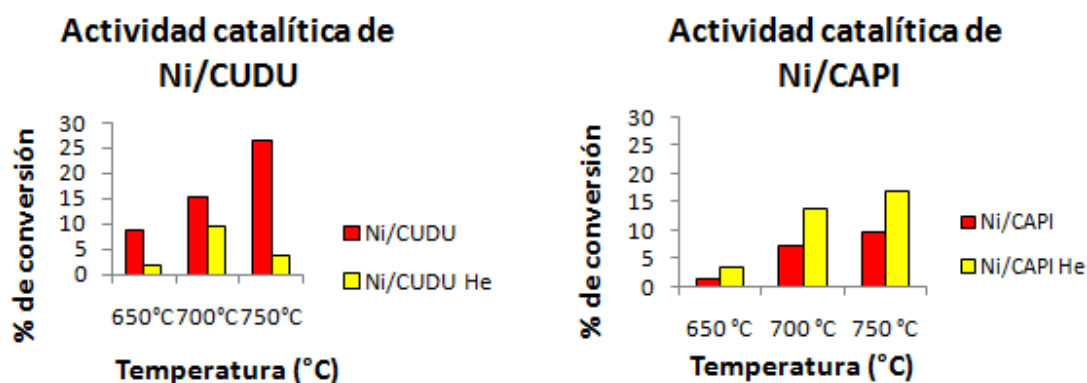


Figura 1: % de conversión de CH₄

De acuerdo a los resultados de caracterización DTP y medidas de acidez potenciométrica, se demuestra que la presencia de grupos superficiales más ácidos tipo carboxílicos y fenólicos del soporte, influyen negativamente en la actividad de los catalizadores de Ni/C en la reacción de reformado de metano. Por el contrario, la presencia de los grupos funcionales de menor acidez, tipo carbonilo (quinónicos), tienen un efecto positivo en la actividad catalítica. Los valores de energías de activación, calculados asumiendo una reacción de pseudos primer orden, muestran un comportamiento catalítico “normal” sin efecto de compensación, esto es que en cada serie, el catalizador más activo presentó el menor valor de energía de activación.

Agradecimientos: Se agradece a Proyecto Fondecyt N° 1100884 por el financiamiento otorgado

Referencias

- [1] Intergovernmental Panel on climate change (IPCC) (Marzo 2007)
- [2] Anders Hansson in Linköping University (2008, May 9). Carbon Dioxide Capture And Storage: Grasping At Straws In The Climate Debate?. *ScienceDaily*. Retrieved June 3, 2009, from <http://www.sciencedaily.com/releases/2008/05/080508142552.htm>.
- [3] J. Matos, K. Diaz, V. García, T. C. Cordero, and J. L. Brito. *Catalysis Letters*. Vol. 109, 163-169 (2008).
- [4] Michael C.J. Bradford, M. Albert Vannice. *Applied Catalysis A*. Vol. 142, 73-96 (1996).
- [5] M. Orellana; G.Soto; N.Escalona; R. García; L. Radovic. Reformado seco de metano con catalizador de Ni soportado en carbón activado. XXIX Jornadas chilenas de Química. 2011.

Estudio de catalizadores soportados en circonia para la reacción de metanación de dióxido de carbono

Javier Carrillo, Francisco Gracia*

Laboratorio de Catálisis y Combustibles, Universidad de Chile. Av. Tupper 2069, 2^{do} piso. Santiago, Chile.

*fgracia@ing.uchile.cl

Introducción

En la actualidad la matriz energética mundial se encuentra dominada por combustibles fósiles, generando problemas en diversos ámbitos. Uno de estos es el efecto negativo que conlleva el uso de energías en base a carbono sobre el medioambiente, principalmente por la emisión de gases de efecto invernadero (GEI) que alteran fuerte y prolongadamente las propiedades de la atmósfera. Siendo el CO₂ uno de los GEI más importantes se hace necesario buscar alternativas para mitigar sus emisiones, y es en este contexto que la reacción de metanación es atractiva:



La metanación provee una vía termodinámicamente favorable para transformar el CO₂ en un *carrier* energético ampliamente usado, haciendo posible la reutilización de un gas abundante, de bajo costo y que se trata como desecho [1-3]. Sin embargo es necesario eliminar limitaciones cinéticas para obtener conversiones y selectividades aceptables. El uso de catalizadores de metales de los grupos 8-10, principalmente Ni, Rh y Ru, sobre distintos soportes ha sido estudiado ampliamente. El interés de este trabajo es utilizar circonia como soporte por sus buenas propiedades ácido-base y buena capacidad de adsorción de CO y CO₂. Además se ha aceptado que el mecanismo de reacción para la metanación involucra la activación de la molécula de CO₂ sobre la superficie a través de un intermediario CO (para luego hidrogenarse a CH₄), lo que en conjunto con la capacidad de la circonia para catalizar directamente la hidrogenación de CO podría llevar a obtener sistemas con elevada actividad catalítica [4,5].

Experimental

Se prepararon catalizadores de Ni, Co y Rh usando tres soportes distintos: sílica de alta área, circonia monoclinica (m-ZrO₂) y tetragonal (t-ZrO₂). El primer tipo de circonia se obtuvo por calcinación directa de Zr(OH)₄ comercial a 600°C, mientras que para obtener la segunda el Zr(OH)₄ fue pre-tratado en reflujo con amoníaco por 9 h antes de ser calcinado [6]. El cambio de fase cristalina fue confirmado por difracción de rayos X. Los catalizadores fueron preparados por impregnación húmeda a partir de Ni(NO₃)₂, Co(NO₃)₂ y Rh(NO₃)₃ y se usaron cargas metálicas normalizadas para obtener igual cantidad de átomos metálicos por nm² de soporte (d_s). Las pruebas cinéticas fueron realizadas en un reactor tubular de acero inoxidable de 11 mm de diámetro interno. El catalizador fue reducido de manera previa a 600°C en un flujo de H₂, y la reacción se llevó a cabo a

presión atmosférica en un rango de temperaturas de 200-375°C. La alimentación fue regulada con controladores de flujo másico manteniendo una razón estequiométrica entre H_2 y CO_2 , y el análisis de la corriente de salida fue realizado por medio de un cromatógrafo de gases Clarus 500 Perkin-Elmer equipado con un detector de conductividad térmica y una columna Alltech CTR I de 6 ft de largo.

Resultados y Discusiones

Los resultados permiten afirmar que las actividades catalíticas en función de la fase activa están en el orden $Co < Ni << Rh$. Los catalizadores de Rh presentan selectividades cercanas al 100% en todo el rango de temperaturas estudiados y para todos los soportes. Con respecto a los catalizadores de Ni y Co, los primeros resultaron superiores obteniéndose los mejores resultados al usar circonia, donde es posible alcanzar conversiones similares a las de sistemas de Rh, con temperaturas moderadas y selectividades no menores al 98%.

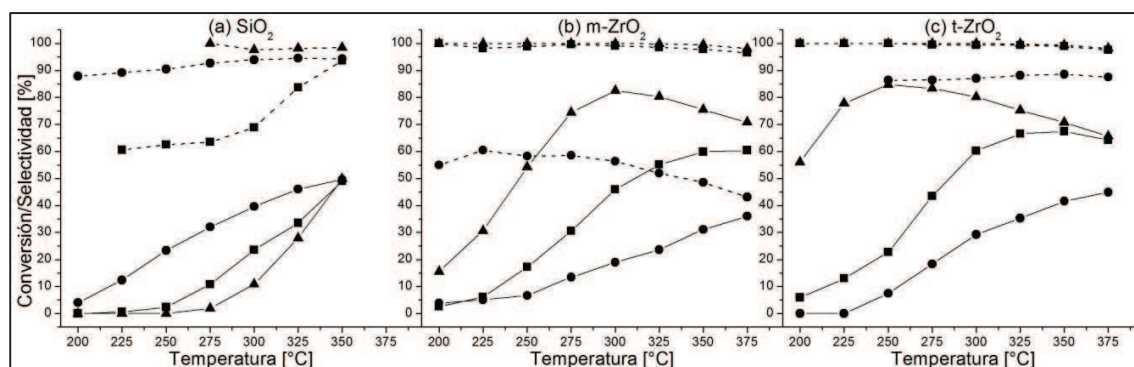


Figura 1. Actividad de los catalizadores soportados de Ni (■), Co (●) y Rh (▲) con $d_s=10$ (los datos de la figura 2.a para el catalizador Rh/ SiO_2 corresponden a un $d_s=5$). La conversión de CO_2 se muestra con líneas continuas y la selectividad hacia CH_4 con líneas punteadas.

Finalmente, se comparó la actividad de los sistemas Ni/ ZrO_2 usando tiempos de contacto menores y se determinó que hay diferencias en la actividad según la fase cristalina utilizada. El uso de m- ZrO_2 entregó los mejores resultados, indicando que las diferencias en las capacidades de adsorción, las interacciones metal-soporte y por consiguiente el tipo de sitios sobre la superficie tienen influencia directa sobre la actividad catalítica.

Referencias

1. Wang, W. y Gong, J. *Front. Chem. Sci. Eng.* 5(1), 2 (2011).
2. Ocampo, F. et al. *Appl. Catal., A* 392, 36 (2011).
3. Ocampo, F., Louis, B. y Roger, A. *Appl. Catal. A* 369, 90 (2009).
4. Yamasaki, M. et al. *Corros. Sci.* 44, 371 (2002).
5. Johnson, W. y Eckardt, J. *J. Catal.* 126, 146 (1990).
6. Águila, G. et al. *Appl. Catal. A* 305, 219 (2006).

SÍNTESIS DE COMPOSITOS DE Al_2O_3 -POLI ÁCIDO ACRÍLICO COMO SOPORTE DE CATALIZADORES DE Rh PARA HIDROGENACIÓN DE NITROBENCENO

C.H. Campos^{1,*}, B. Urbano², B. Rivas², C. Torres³, P. Reyes³

¹Centro de Investigación de Polímeros Avanzados (CIPA), Beltran Mathiu 224, Concepción, Chile.

² Universidad de Concepción, Facultad de Ciencias Químicas, Departamento de Polímeros, Edmundo Larenas 129, 160-C, Concepción, Chile.

³ Universidad de Concepción, Facultad de Ciencias Químicas, Departamento de Fisicoquímica, Edmundo Larenas 129, 160-C, Concepción, Chile.

[*c.campos@cipachile.cl](mailto:c.campos@cipachile.cl)

Palabras Claves: Compositos Híbridos, Hidrogenación, Catalizadores metálicos.

INTRODUCCION

Los materiales híbridos obtenidos mediante la combinación de polímeros orgánicos y compuestos inorgánicos muestran numerosas aplicaciones tales como adsorción, separación, administración de fármacos entre otros [1]. Una aplicación es su uso como soporte de catalizadores metálicos pues los grupos funcionales provenientes del polímero confieren una buena dispersión de la fase activa en la superficie por estabilización del precursor metálico por interacciones coordinativas y/o electroestáticas. Se ha elegido el Rh por su capacidad alta capacidad hidrogenante y baja selectividad que muestra en la hidrogenación de nitrocompuestos aromáticos. Se espera que lo grupos carboxilatos potencien la reducción de alto rendimiento a anilina.

PARTE EXPERIMENTAL

La síntesis de los compositos, se realizó a partir de un precursor organometálico de aluminio (trisecebutilato de aluminio, TSBAl), monómero ácido acrílico (AA) y 3-(trimetoxisilil)propil metacrilato (TMPM) como inmovilizador. La síntesis se realizó polimerizando, vía radicalaria, la mezcla de TSBAl-AA-TMPM usando como iniciador persulfato de amonio (PSA) y posteriormente se les realizó un tratamiento del tipo sol-gel [2-3]. En los compositos se mantienen constantes las relaciones molares TSBAl-AA-PSA y se varia la relación molares Si/(Si+Al) en 0.5, 0.25, 0.125, 0.075, 0.05 y 0.

Los catalizadores se sintetizaron por impregnación de una solución de $\text{RhCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ en la cantidad necesaria para obtener una carga de 0.5%Rh. Se contactaron por 24 h a pH 7 para alcanzar el equilibrio de adsorción del precursor en el soporte. Posteriormente se llevaron a reflujo en presencia de un flujo de H_2 donde se obtuvo la reducción del metal. Finalmente se filtraron y lavaron hasta conductividad constante y se secaron en estufa a 120°C por 12 hrs.

Los soportes y catalizadores se caracterizaron por FT-IR, TGA, DRX, isothermas de adsorción-desorción de N_2 a 77K (S_{BET}), SEM, TEM y XPS.

La evaluación de la actividad catalítica de se llevó a cabo en fase líquida en un reactor batch de acero inoxidable tipo Parr a 298 K, usando 100 mg de catalizador y 0.020mol/L de sustrato. La presión de hidrogeno fue de 40 Bar. Muestras líquidas fueron analizadas por un cromatógrafo de gas acoplado a un detector de masa, GC-MS Shimadzu GCMS-QP5050 con columna β -Dex 225 (Supelco).

DISCUSIÓN Y RESULTADOS

La caracterización muestra que los compositos varían sus propiedades superficiales a medida que se varía la cantidad de TMPM incorporado. Por FT-IR se observan, en todos los compositos, bandas atribuidas al polímero (bandas 2900 cm^{-1} grupos CH_2 , 1580 cm^{-1} grupos $\text{C}=\text{O}_{(\text{AA})}$, 1450 cm^{-1} $\text{C}-\text{O}_{(\text{AA})}$) y a medida que se agrega TMPM se observa la aparición de una banda a los 1725 cm^{-1} que corresponde a la vibración de $\text{C}=\text{O}_{(\text{TMPM})}$. Por DRX se observa que los compositos muestran perfiles de difracción típicos de materiales amorfos, con dos desviaciones de línea base a ángulos 2θ de 20 y 40 correspondiente a Al_2O_3 . Por TGA se observa un desplazamiento hacia temperaturas de descomposición térmica superiores a medida que aumenta el contenido de TMPM. Finalmente, por SEM y S_{BET} se observa un cambio en la morfología y porosidad de los compositos (valores desde $200\text{-}10\text{ m}^2/\text{g}$). La impregnación de la fase activa no muestra cambios e la morfología ni en la superficie de los soportes. Por TEM se observa que los tamaños de partícula metálico fluctúan entre los 6-10 nm y aumentan de tamaño al disminuir la S_{BET} de los soportes Se observa por XPS la presencia de especies $\text{Rh}^{\delta+}$ superior al 20% con respecto a Rh^0 atribuido a la alta polarizabilidad que confieren los grupos COOH a la fase activa.

La actividad catalítica muestra que todos los catalizadores fueron activos y altamente selectivos en la hidrogenación de nitrobenzeno (NB) alcanzándose rendimientos a anilina superiores al 98% en todos los catalizadores. Las curvas de actividad muestran cinéticas pseudoprimer orden con respecto al sustrato. A medida que varían las propiedades superficiales del soporte se observa una pérdida de actividad debido a la baja en el área de los soportes a medida que se incorpora TMPM en los compositos. El ácido acrílico en superficie fomenta la selectividad de la fase activa a la formación de anilina comparado con catalizadores soportados en soportes no funcionalizados [4].

Agradecimientos:

A proyectos FONDECYT 1110079 - 1100259 y CIPA por financiamiento prestado.

Referencias

1. C.-K. Chan, S.-L. Peng, I.-M. Chu, S.-C. Ni, Polymer, 42, 4189 (2001)
2. R. J. P. Corriu, D. Leclercq, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 35, 1420 (1996)
3. B.L. Rivas, I. Moreno-Villoslada, Macromol Chem Phys 199, 1153 (1998)
4. C. Torres, C.H. Campos, P. Reyes, J.L.G. Fierro, App. Catal. A: Chem, send.

EVALUACION CATALITICA DE Au/TiO₂-NT EN LA REACCION DE HIDROGENACION DE NITROBENCENO.

C. Torres^{1*}, C.H. Campos¹, P. Reyes¹, J.L.G. Fierro², B. Pawelec², S. Guerrero³.

¹Universidad de Concepción, Facultad de Ciencias Químicas, Departamento de Fisicoquímica, Edmundo Larenas 129, 160-C, Concepción, Chile.

²Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (ICP), Consejo superior de investigación (CSIC) c/Marie Curie s/n Cantoblanco, Madrid-España.

³ Departamento de Ingeniería Química y Biotecnología, Universidad de Chile, Casilla 2777, Santiago, Chile

[*cectorres@udec.cl](mailto:cectorres@udec.cl)

Palabras Claves: Hidrogenación, Nanotubos de TiO₂, Nitrobenzeno.

INTRODUCCION

La producción de compuestos con alto valor agregado ha traído consigo importantes cambios en la industria, tanto a nivel agroindustrial como a productos derivados de la química fina. En este rol la manufacturación de fármacos tiene elevada importancia debido a la pureza que deben tener los productos obtenidos, además de la selectividad que deben presentar. Para lograr esto se requiere generar sistemas que produzcan de preferencia un sólo producto o al menos un gran exceso del compuesto deseado. Para ello, los sistemas heterogéneos metal/soporte generan una gran oportunidad para controlar la reacción mediante la elección de la fase activa y el soporte a utilizar. El Au [1] presenta esta ventaja debido a su menor poder hidrogenante frente a otros metales lo que permite controlar la obtención de productos secundarios; además de presentar una alta afinidad hacia el grupo -NO₂ de los nitrocompuestos. Dentro de los soportes más estudiados, aquellos que presentan *SMSI effect* [2] son una gran alternativa ya que se podría ver favorecida la reacción de hidrogenación por las especies reducibles generadas. Se estudió el efecto del método de preparación y de la temperatura de reducción (200 y 500°C) sobre el comportamiento catalítico de catalizadores 1% en peso de Au soportados en TiO₂-NT.

PARTE EXPERIMENTAL

Los catalizadores se prepararon al 1% en Au mediante tres métodos coloidales diferentes: deposición con NaOH a 100°C y 1 atm, deposición con NaOH a 25°C y 40 atm y deposición con urea; todos soportados en TiO₂-NT.

La evaluación de la actividad catalítica se llevó a cabo en fase líquida en un reactor batch de acero inoxidable tipo Parr a 298 K, usando 100 mg de catalizador y 0.020 mol/L de sustrato. La presión de hidrogeno fue de 40 bar. Muestras líquidas fueron analizadas por un cromatógrafo de gas acoplado a un detector de masa, GC-MS Shimadzu GCMS-QP5050 con columna β -Dex 225 (Supelco).

La caracterización de los sistemas catalíticos se llevó a cabo mediante las siguientes técnicas: XRD, HRTEM, UV-VIS de sólidos, ICP-MS y XPS.

DISCUSIÓN Y RESULTADOS

El soporte TiO₂-NT se preparó usando un procedimiento descrito por Guerrero et al [3]. y mediante adsorción de N₂ A 77 K se determinó un área superficial de 312 m²g⁻¹. Mediante ICP-MS se determinó que gran parte del Au se deposita sobre el soporte a excepción del catalizador preparado por deposición con NaOH a temperatura 100°C. Mediante DRX se observa a ángulos 2θ de 25° la fase correspondiente a trititanato la cual se forma al sintetizar la estructura nanotubular y las difracciones de Au más importantes correspondientes al plano hkl (111) y (200). Los UV-VIS detectaron el plasmón de TiO₂-NT centrado entre 200-400 nm y el de Au centrado a 550 nm indicativo de partículas esféricas. Los estudios de XPS (ver tabla I) mostraron la presencia de sólo una señal para el Au centrada a 84.0 eV indicativa de Au⁰, el leve desplazamiento de la señal de O 531.6 eV se debe a la presencia de la fase trititanato en este material [4].

Tabla I. ICP-MS, dispersión, tamaño de partícula, energía de ligadura del Au y constantes de velocidad de los catalizadores Au/TiO₂-NT.

Catalizador	Au [%]	d _{HR-TEM} [nm]	D [%]	B.E. Au4f _{7/2} eV	k (h ⁻¹ g ⁻¹)
Au/TiO ₂ -NT-T	0.54	7	16	83.9	0.792
Au/TiO ₂ -NT-H ₂	0.99	13	9	84.0	0.162
Au/TiO ₂ -NT-U	0.96	14	8	84.0	0.219

Los catalizadores Au/TiO₂-NT son activos en la hidrogenación de NB, todos los sistemas muestran cinéticas de reacción de pseudoprimer orden con respecto a NB. Los nanotubos permiten una buena interacción metal/soporte y la fase trititanato ayuda a estabilizar las nanopartículas de Au en la deposición superficial pues como se observó por XPS esta familia de catalizadores sólo muestran Au⁰ en superficie. El más activo fue Au/TiO₂-NT-T pues alcanza las mayores conversiones a las 7 horas de reacción con una selectividad superior al 95%. Se estudió el efecto de la temperatura de reducción 200 y 500°C en el catalizador Au/TiO₂-NT-T, se observó que la temperatura afecta la actividad de manera negativa debido a la sinterización de la partículas de oro, pues este metal tiende a aglomerarse fácilmente.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Proyecto FONDECYT 1100259 y C. Torres a CONICYT.

REFERENCIAS

- [1] M. Haruta, Gold Bulletin, 37, 27(2004).
- [2] S.J. Tauster, S.C. Fung and R.L. Garten, Journal of the American Chemical Society, 100, 170(1978).
- [3] D. Salinas, P. Araya and S. Guerrero, Applied Catalysis B: Environmental, 117-118, 260(2009).
- [4] S. Guerrero, M.D. Serio and R.F. Li, Catal Lett 130, 19(2009).

PREPARACIÓN DE CATALIZADORES Au-Ir/SiO₂-TiO₂ PARA HIDROGENACIÓN DE NITROCOMPUESTOS AROMÁTICOS SUSTITUIDOS EN LA POSICION *meta*.

M.J. Soto¹, C. Torres¹, C. H. Campos² P. Reyes^{1,*}

¹Universidad de Concepción, Facultad de Ciencias Químicas, Departamento de Polímeros, Edmundo Larenas 129, 160-C, Concepción, Chile.

²Centro de Investigación de Polímeros Avanzados (CIPA), Beltrán Mathiu 224, Concepción, Chile.

[*preyes@udec.cl](mailto:preyes@udec.cl), mariajossoto@udec.cl

Palabras Claves: *m*-Nitrocompuestos, Hidrogenación, Catalizadores metálicos.

INTRODUCCION

Las aminas aromáticas han adquirido especial interés en los últimos años debido a sus múltiples usos en la industria química en general. Los catalizadores de Au e Ir han llamado el interés por su bajo poder hidrogenante y alta quimioselectividad en la reducción de funciones NO₂ [1]. Este estudio se basa en la síntesis de catalizadores mono y bimetalicos de Au-Ir/SiO₂-TiO₂ en los que se estudio la hidrogenación de diferentes nitrocompuestos aromáticos derivados del nitrobenzeno (NB) que poseen un grupo funcional en la posición 3 (o *m*- con respecto de NB) que son nitrobenzeno (NB), *m*-cloronitrobenzeno (NBCl), *m*-nitrotolueno (NBCH₃), *m*-nitroestireno (NBCH=CH₂), y *m*-dinitrobenzeno (NBNO₂) con el fin de estudiar el efecto en la actividad y selectividad de la fase activa en un soporte del tipo oxido mixto.

PARTE EXPERIMENTAL

La síntesis del soporte se realizó por coprecipitación de los óxidos de SiO₂ y TiO₂. La metodología es la misma empleada por Fan y col [2]. Este soporte se tabuló como (Si-Ti). Los catalizadores se sintetizaron por 2 diferentes métodos: impregnación húmeda (I) y deposición con deposición-precipitación con urea (DPU) [3]. Los catalizadores por impregnación húmeda se prepararon adicionando una alícuota del precursor metálico necesaria para preparar un contenido de 1% en masa de Au y 0.5% en masa de Ir. Se evaporó el solvente en rotavapor y los sólidos se calcinaron en aire a 300°C por 2h y redujeron en H₂ a 500°C por 2h. El catalizador preparado por DPU se sintetizo a partir del HAuCl₄ en presencia de una solución de urea (relación molar Au/urea 1/100) la cual se mantuvo a reflujo a 80°C por 4h. El sólido obtenido se filtró y lavó hasta conductividad constante para luego ser secado a vacío por 2h a 80°C. Finalmente, se calcinó a 300°C por 2h. El catalizador bimetalico se preparó utilizando como soporte el catalizador 0.5% Ir/SiO₂-TiO₂ y siguiendo la metodología DPU para depositar el Au al 1% en masa.

Los soportes y catalizadores se caracterizaron por DRX, isothermas de adsorción-desorción de N₂ a 77K (S_{BET}), TEM y XPS. La evaluación de la actividad catalítica de se llevó a cabo en fase líquida en un reactor batch de acero inoxidable tipo Parr a 298 K,

usando 100 mg de catalizador y 0.020 mol/L de sustrato. La presión de hidrogeno fue de 40 bar. Muestras líquidas fueron analizadas por un cromatógrafo de gas acoplado a un detector de masa, GC-MS Shimadzu GCMS-QP5050 con columna β -Dex 225 (Supelco).

DISCUSIÓN Y RESULTADOS

La caracterización por DRX e isothermas de adsorción muestran que el soporte posee una estructura del tipo MCM-41 donde se inserta el Ti de manera efectiva en la relación molar empleada ya que no se observan difracciones atribuidas a la segregación de TiO_2 . La impregnación de la fase activa muestra cambios en la morfología de la superficie de los soportes cuando se emplea el método DPU en la deposición del Au debido a la destrucción de la microestructura del soporte. En la tabla I se muestra un resumen de la caracterización de los catalizadores.

Tabla I. Superficie específica, diámetros de partícula metálica y data de XPS de catalizadores Ir-Au/soporte.

Material	S_{BET} (m^2/g)	d_{TEM} (nm)	Au 4f _{7/2} (eV)	Ir 4f _{7/2} (eV)	Ti/Si at	Au/ (Ti+Si)	Ir/ (Ti+Si)
Si-Ti	1066	-	-	-	-	-	-
1%Au(I)/ Si-Ti	1020	15	83.8 (79) 85.5 (21)	-	0.122	0.0022	-
1%Au(U)/ Si-Ti	742	8	83.8 (78) 85.6 (22)	-	0.205	0.0033	-
1%Au-0.5%Ir/ Si-Ti	528	7	83.8	61.1 (56) 62.2 (44)	0.183	0.0083	0.0106
0.5%Ir(I)/ Si-Ti	1025	3	-	60.6 (54) 61.8 (46)	0.168		0.0137

Todos los catalizadores mostraron ser activos y selectivos en la hidrogenación de los sustratos de interés. Las curvas son todas se pseudoprimer orden con respecto a los sustrato. En la actividad la velocidad de reacción es mayor $0.5\%\text{Ir(I)} > 1\%\text{Au-0.5\%Ir} > 1\%\text{Au(U)} > 1\%\text{Au(I)}$ para todos los sustratos estudiados. En la hidrogenación de los sustratos sustituidos en *meta* sólo se observan las respectivas anilinas no detectándose intermediarios de reacción y en cuanto a la velocidad de reacción, en todos los catalizadores, se observa que $m\text{-NBNO}_2 > m\text{-NBCl} > \text{NB} > m\text{-NBCH=CH}_2 > m\text{-NBCH}_3$.

Agradecimientos: A proyecto FONDECYT 1100259 y C. H. Campos agradece a CIPA por financiamiento otorgado.

Referencias

- [1] A. Corma, P. Serna, *Nat. Protocols*. 1 (2007) 2590-2595.
- [2] G. Fan, B. Zhang, S. Cheng, L. Zheng, *J. Ind. Eng. Chem.*, 16 (2010) 220-223
- [3] R. Zanella, C.R. Henry, C. Louis, *J. Phys. Chem. B*, 106 (2002) 7634-7642.

Conversión del 2-metoxifenol sobre perovskitas LaNiO₃ sustituidas con Ce.

Wladimir Aranzaez^{a*}, Gina Pecchi^a, Nestor Escalona^a

^a*Departamento de Físico-Química, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad de Concepción, Concepción, Casilla 160-C (Chile). *waranzaez@udec.cl*

Palabras Clave: HDO, 2-metoxifenol, LaNiO₃

Introducción

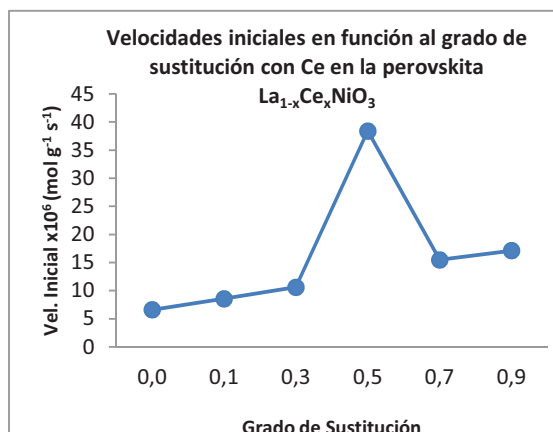
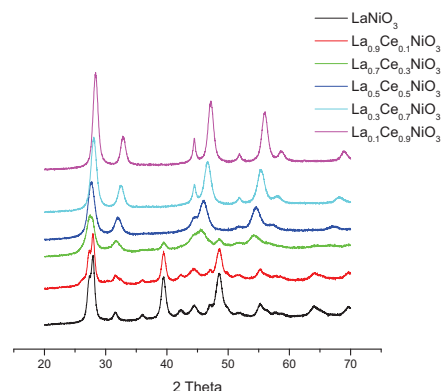
Debido a la limitada reserva mundial de petróleo, en los últimos años se ha detectado un continuo aumento por demanda de combustibles obtenidos a partir de biomasa. El mayor problema en la obtención de biocombustibles es la gran cantidad de sub-productos líquidos, tal como el bio-oil. Para que el bio-oil, una mezcla compleja de productos líquidos altamente oxigenados, pueda ser utilizado como combustible de elevada calidad debe ser sometido a un proceso de hidrotratamiento catalítico denominado hidrodesoxigenación (HDO). La HDO consiste en la eliminación de los átomos de oxígeno de esta mezcla líquida para producir hidrocarburos exentos de oxígeno. Los catalizadores tradicionalmente utilizados en este proceso han sido fases activas de CoMoS y NiMoS soportadas sobre alúmina [1], sin embargo no se han encontrado estudios de perovskitas utilizadas en este tipo de reacción. Por lo tanto, en este trabajo se prepararon catalizadores de Ni a partir de perovskitas de LaNiO₃ parcialmente sustituidas con Ce para estudiar el efecto del grado de sustitución del Ce en la estabilidad térmica en hidrógeno, en el tamaño de las nanopartículas de Ni y la actividad catalítica en la reacción de conversión de guaiacol.

Experimental

Se prepararon perovskitas de La_{1-x}Ce_xNiO₃, x= 0.0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9 por el método de autocombustión utilizando cantidades estequiométricas de los respectivos nitratos con una disolución de glicina. Los sólidos se calcinaron a 700°C por 10 h y previo al proceso de reducción, se realizó un proceso de pasivación con el propósito de estabilizar el material y evitar su reoxidación. Finalmente, para obtener las nanopartículas de níquel, se someten a la perovskitas a un proceso de reducción en un flujo de hidrógeno a 500°C. Las perovskitas antes y después del proceso de pasivación se someten a un proceso de caracterización con técnicas como: difracción de rayos-X, isothermas de adsorción de N₂ a 77 K y microscopía electrónica de barrido (SEM). La actividad de los catalizadores se evaluó en la reacción de conversión de 2-metoxifenol (guaiacol) en un reactor de acero inoxidable tipo batch (modelo Parr 4841) a 300°C y 50 bar de presión de H₂. Se siguió la evolución de productos durante 4 h, utilizando 200 mg de catalizador dispersos en 80 mL de dodecano, 0.232 moles de guaiacol y 700 µL de hexadecano como estándar interno.

Resultados y Discusión

Los resultados de superficie específica de las perovskitas calcinadas muestran valores comprendidos entre 15 y 20 m²/g, sin una dependencia clara con el grado de sustitución. Todos los difractogramas de las perovskitas calcinadas muestran líneas de difracción que corresponden a la fase perovskita con estructura cristalina romboédrica y presencia de un pequeño pico de difracción a $2\theta = 44^\circ$ y 52° que corresponde a Ni metálico como fase segregada. En las perovskitas menos sustituidas ($x\text{Ce} \leq 0.3$) se detectó La_2O_3 y en las con mayor contenido de cerio ($x\text{Ce} \geq 0.7$) CeO_2 . Los difractogramas de las perovskitas pasivadas muestran notables diferencias con los calcinados, encontrándose un aumento en la estabilidad térmica de la estructura perovskita con el contenido de Ce.



Los resultados indican que la actividad catalítica de la perovskita aumenta con el contenido de cerio, tal como se observa en la figura, alcanzando un punto máximo a un grado de sustitución $x=0.5$. La pérdida de actividad catalítica a contenidos mayores de cerio se debe a que el níquel comienza a depositarse en agregados, haciendo que la dispersión sea menor, y en consecuencia se genere una pérdida de sitios activos.

Agradecimientos

Proyectos Fondecyt 1090018 y Fondecyt 1100512.

Importancia

Obtener partículas de Ni altamente dispersas sobre óxidos mixtos con elevada resistencia a la sinterización.

Referencias

1. C. Sepúlveda, K. Leiva, R. García, L.R. Radovic, I.T. Ghampson, W.J. DeSisto, J.L. García Fierro, N. Escalona, Catal. Today 172 (2011) 232-239.
2. Gina Pecchi, C M Campos, O Peña, Mater Res Bull. 44 (2009) 846 – 853

ESTUDIO DEL EFECTO DEL AGUA EN CATALIZADORES DE ReS_2 SOPORTADO PARA LA REACCIÓN DE HDO DEL 2-METOXIFENOL.

K. Leiva¹, N. Escalona¹, R. García¹ y C. Sepulveda¹

¹ Universidad de Concepción, Facultad de ciencias Químicas, Edmundo Larenas 129,
Casilla 160C
e-mail: katileiv@udec.cl

Introducción.

En la actualidad, las fuentes de energía son un tema de gran interés, debido a la gran demanda energética y al futuro agotamiento de las reservas de petróleo. Así, el bio-oil proveniente de la pirólisis de la biomasa es un potencial combustible que puede ser usado como alternativa al petróleo. Sin embargo, este biocombustible no puede ser usado directamente en los motores de combustión interna tradicionales, 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 aumentar el poder calorífico, la estabilidad térmica, la volatilidad y la miscibilidad con el petróleo [1,2]. En consecuencia, un proceso de mejora en la reducción del contenido de oxígeno es necesario antes de su aplicación. Existen varias rutas para convertir los aceites de la pirólisis en combustibles útiles para el transporte, pero últimamente, la Hidrodesoxigenación (HDO) se ha considerado como la manera más directa y eficaz para la remoción selectiva de oxígeno [3,4].

Por otro lado, junto a un alto contenido de grupos oxigenados, el bio oil también presenta una alta concentración de agua, cercano a un 30% y tanto el agua como los compuestos oxigenados son generalmente vistos como altamente perjudiciales en la estabilidad de los catalizadores sulfurados [5,6]. Sin embargo, en la literatura, existen muy pocos estudios y contradictorios sobre el efecto que produce el agua en la actividad catalítica, selectividad y estabilidad de los catalizadores sulfurados para el hidrotratamiento catalítico.

Por lo tanto, en este trabajo, se plantea estudiar el efecto que provoca la presencia de agua en la actividad catalítica y razón (Fenol/Catecol) del catalizado de ReS_2 soportados en SiO_2 para la reacción de Hidrodesoxigenación del 2-metoxifenol, molécula representativa del bio-oil.

Parte experimental

Para el estudio del efecto del agua, se añadieron distintas cantidades de agua desionizada (0.5, 1.0 y 1.5 ml) y se determinó la actividad catalítica y selectividad de los productos de reacción. El catalizador $\text{ReS}_2/\text{SiO}_2$, 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 50 Atm. de presión de H_2 y 250°C. Los catalizadores de ReS_2 , fueron sulfurados “*ex-situ*” por una mezcla de $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ al 10 %. 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 se analizaron en un cromatógrafo de gases Perkin Elmer (Clarus 400). La selectividad se determinó a una conversión del 10 % y los catalizadores se caracterizaron por acidez total mediante potenciometría, adsorción de N_2 a 77K, y reducción térmica programada (TPR y TPR-S).

Discusión de los resultados

Los resultados obtenidos indican que la actividad catalítica de la conversión del 2-metoxifenol, disminuye gradualmente con el aumento del contenido de agua hasta un contenido de 1.0 mL y a mayor contenido la actividad permanece constante tal como se observa en la figura 1 (a). La disminución de la actividad catalítica observada, se puede deber a una posible desactivación del catalizador. Esto, debido probablemente a que el agua pueda generar un cambio de dispersión en el catalizador o bien se puede deber a un intercambio entre S-O de la capa exterior de las laminas sulfuradas, lo que generaría la desactivación del catalizador y por lo tanto la pérdida de actividad catalítica. Además, no se puede descartar que la disminución de actividad catalítica, también se pueda deber a un cambio en el mecanismo de reacción y no a una desactivación del catalizador. Por otro lado, en éste trabajo también se observó que la razón (fenol/catecol) cambió notoriamente con la presencia de H₂O, aumentando a medida que aumento el contenido de H₂O hasta un contenido de 1.0 mL y posteriormente la razón (fenol/catecol) se mantuvo constante, tal como se observa en la figura 1 (b). En relación a los estudios relacionados con la conversión del guaiacol, se ha propuesto que ésta molécula puede ser desmetilada (DME) sobre catalizadores sulfurados para generar catecol, el cual puede ser transformado a fenol para posteriormente obtener productos desoxigenados. A su vez, el fenol se puede obtener directamente del guaiacol a partir de la reacción de desmetoxilación (DMO) [7]. Además, se ha encontrado que dependiendo de la acidez que presenten los catalizadores se favorecerá la vía de la DME o DMO, favoreciéndose la formación de catecol en catalizadores que son más ácidos. Estos resultados, por lo tanto sugieren que la vía de la desmetoxilación directa (DMO) hacia fenol se favorece en presencia de agua, debido probablemente a una inhibición del agua en los sitios ácidos que presenta el catalizador, haciendo que la vía de la desmetilación (DME) se vea desfavorecida hacia la formación de catecol, conduciendo directamente hacia la formación de fenol.

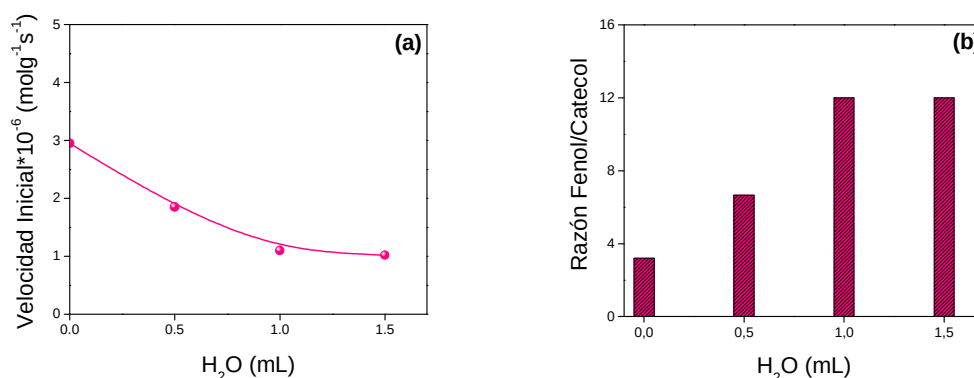


Figura 1: (a) Velocidad inicial y (b) Razón fenol/catecol.

Palabras Clave: Hidrodesoxigenación, guaiacol, agua.

Agradecimientos: Proyecto FONDECYT 1100512 y Beca Conicyt.

Referencias:

- [1] M. Badawi, S. Cristol, J-F. Paul, E. Payen, C.R. Chimie., 12 (2009) 754.
- [2] V. Bridgwater, S. Czrnik, J. Piskorz, in: A. V. Bridgwater (Ed.). Fast Pyrolysis of Biomass: A Handbook, Antony Rowe Ltd., Chippenhan, UK, (2002) 1.
- [3] W. Wang, Y. Yang, H. Luo, T. Hu, W. Liu, Catal. Commun., 12 (2011) 436.
- [4] A. V. Bridgwater, S. Czrnik, J. Piskorz, in: A. V. Bridgwater (Ed.). Fast Pyrolysis of Biomass: A Handbook, Antony Rowe Ltd., Chippenhan, UK, (2002) 1.
- [5] M. Badawi, A. Travert, F. Maugé et al. J. Catal., 282 (2011) 155.
- [6] E. Laurent, B. Delmon. J. Catal. 146 (1994) 281.
- [7] V. N. Bui, G. Toussaint, D. Laurenti, C. Mirodatos, C. Geantet. Catal. Today, 143 (2009) 172.

ESTUDIO DE LAS VARIABLES OPERACIONALES DE LA REACCIÓN DE BIODESULFURIZACIÓN DE DBT EN UN BIOREACTOR CONTINUO.

Gustavo Espinoza ¹, Dominique Diaz ², Alejandro Dinamarca ¹, Patricio Baeza ² y Juan Ojeda ¹.

¹ Laboratorio de Biotecnología Microbiana, Facultad de Farmacia, Universidad de Valparaíso, Casilla 5001, Valparaíso, Chile

² Pontificia Universidad Católica de Valparaíso, Facultad de Ciencias, Instituto de Química, Casilla 4059, Valparaíso, Chile.

Palabras Claves: Biodesulfurización, Adsorción, Bioreactor

Introducción: A pesar de las mejoras producidas a los procesos biocatalíticos aún la aplicación bacht industrial presenta algunos inconvenientes que aún no han sido solucionados. Entre los que se encuentran la baja velocidad de biotransformación que puede ser afectada por una baja actividad enzimática y poca resitencia a solventes orgánicas, o por factores físicos como baja biodisponibilidad y difícil separación de las fase orgánica. En este sentido, este trabajo estudia las variables operacionales de un sistema que opera en condiciones continuas, compuesto por un lecho biocatalítico formado por soportes inorgánicos con bacterias adsorbidas in situ, el cual minimizaría los efectos de baja biotransformación. Entre las variables estudiadas se encuentran, el largo del lecho biocatalítico, el tamaño de las partículas del soporte, el flujo de impregnación y el flujo de alimentación del sustrato orgánico.

Cultivo de bacterias: Como bacteria biodesulfurizadora fue utilizada a la cepas de colección *Rhodococcus rhodochrous*, la cual fue crecida en 100 mL de un Medio Mínimo A [1].

Obtención y preparación de los soportes: Como soporte fue utilizado Sílice (Si), D11-10 BASF (área BET: 80 m² g⁻¹). La adsorción de las cepas sobre los soportes se llevó acabo in situ en el bioreactor de lecho fijo diseñado. Para lo cual las bacterias obtenidas fueron suspendidas en 1000 ml de un medio de cultivo minimo A. Luego mediante una bomba peristáltica Longer Pump modelo Bt100-2J, fueron incorporadas al bioreactor y recirculadas por un periodo de tiempo de 72 horas. Las variables estudiadas fueron: Largo lecho catalítico (5 – 15 cm) y flujo de alimentación de sustrato sulfurado (27 y 47 cm³/hr). Como sustrato sulfurado fue utilizado Dibenzotiofeno (DBT).

Resultados: Los resultados de los ensayos biocatalíticos de BDS son descritos en las tablas 1 y 2. Al analizar los valores de ambas tablas se puede apreciar que independiente del largo del lecho existe una mayor degradación a tiempos iniciales de reacción, alcanzando un máximo cuando el sustrato pasa inicialmente por este. Posteriormente, se observa que a ciclos mayores la actividad disminuye o se mantiene constante. La disminución de la degradación se puede atribuir a una baja de la actividad metabólica de las bacterias o a una disminución de la concentración del sustrato sulfurado. Cuando ahora se comparan los valores de actividad de los sistemas con distinto largo de lecho catalítico, se puede apreciar que cuando se utilizaron tamaños menores, se observó una mayor degradación del sustrato sulfurado. Si bien es cierto, se esperaría observar una mayor actividad en los sistemas que tuviesen un mayor tiempo de contacto, los resultados sugieren que existen variables limitantes externas que pudiesen haber disminuido la actividad metabolica de las bacterias.

Tabla 1: Resultados de actividad de BDS de DBT

Tipo Reactor: BR2 Flujo DBT: 54 cm ³ /h						
Ciclo	Tiempo (min)	Largo Lecho (cm)	mM DBT / N° Cel	Tiempo de contacto * (hr)	[DBT _{consumido}] (mM) x N° Cel ⁻¹ x 10 ¹¹	% Degradación BDT
1	Primer paso	5	1,06	1,16	10,6	99,3
1	20	5	1,06	1,16	0,82	77,2
2	25	5	1,06	1,16	0,64	59,9
3	40	5	1,06	1,16	0,20	18,9
1	Primer paso	10	0,56	2,32	5,64	99,8
1	60	10	0,56	2,32	5,53	97,8
2	30	10	0,56	2,32	2,34	41,5
3	60	10	0,56	2,32	0,30	5,80
1	Primer paso	15	0,31	3,49	3,27	98,5
1	30	15	0,31	3,49	0,60	18,0
2	20	15	0,31	3,49	0,36	11,0
3	20	15	0,31	3,49	0,19	5,80

* (flujo sustrato sulfurado (cm³/hr)/volumen lecho (cm³)⁻¹

Tabla 2: Resultados de actividad de BDS de DBT

Tipo Reactor: BR2 (Ensayo 5 y 6) Flujo DBT: 27 cm ³ /h						
Ciclo	Tiempo (min)	Largo Lecho (cm)	mM DBT / N° Cel	Tiempo de contacto (hr)	[DBT _{consumido}] (mM) x N° Cel ⁻¹ x 10 ¹¹	% Degradación BDT
1	Primer paso	5	1,06	2,33	2,47	99,3
1	20	5	1,06	2,33	2,40	77,2
1	Primer paso	10	0,56	4,65	0,94	35,8
1	60	10	0,56	4,65	0,89	9,5
2	40	10	0,56	4,65	0,44	16,8
3	20	10	0,56	4,65	0,09	3,3

Entre estas podemos mencionar una deficiencia en la cantidad de oxígeno necesaria para metabolizar el DBT o una mayor efecto tóxico del sustrato sulfurado hacia las células cuando se aumentaba el tiempo de contacto entre ellas. Tales efectos, se vieron incrementados cuando fue utilizado un flujo menor (tabla 2). Este factor limitante es concordante con la cantidad de sustrato sulfurado por número de bacteria adsorbida que estaba disponible en los diferentes sistemas. Como puede ser visto en ambas tablas cuando fue utilizado un menor tamaño de lecho se produjo un exceso en la cantidad de DBT disponible, mientras que al utilizar un mayor largo se obtuvo un estado limitante. Tales condiciones sugieren una mayor metabolización del DBT al utilizar lechos menores debido a una mayor actividad de las bacterias por exceso de sustrato, mientras que por el contrario al limitar la concentración del DBT en el medio de reacción, las células pueden desactivarse.

Agradecimientos: Proyecto FONDECYT 1110724

Bibliografía: [1] Maghsoudi S, Biochemical Engineering Journal.8,151-156 (2001)

Modelación de la transferencia de masa en la adsorción de tolueno sobre zeolita natural chilena

Serguei Alejandro^{1,2}, Héctor Valdés¹, Marie-Helene Manero³ and Claudio A. Zaror²

1. Laboratorio de Tecnologías Limpias, Facultad de Ingeniería, Universidad Católica de la Santísima Concepción, Concepción, Chile.
2. Depto. Ing. Química, Universidad de Concepción, Concepción, Correo 3, Casilla 160-C, Chile.
3. Université de Toulouse - LGC UMR 5503 – IUT GCGP – 4 allée Emile Monso- BP84234 – 31030 Toulouse Cedex 4 – France.

Palabras claves: Modelación, Adsorción, Zeolita Natural, Tolueno.

Introducción

Un estudio experimental y teórico se llevó a cabo en este trabajo para predecir curvas de ruptura en la adsorción de tolueno sobre zeolita natural Chilena, utilizando el modelo LDF (Linear Driving Force). Este modelo se utilizó anteriormente para la modelación de la adsorción de compuestos orgánicos volátiles (COVs) sobre materiales microporosos [1]. El tolueno fue elegido entre todos los compuestos orgánicos volátiles, ya que este constituye una grave amenaza para la salud humana [2, 3]. La modelación de la adsorción de COVs en la zeolita natural se basa en un balance de materia en estado no estacionario, la transferencia de masa, el equilibrio de adsorción [4], las condiciones de contorno y condiciones iniciales [5]. Se considera que la caída de presión es despreciable, modelo de flujo de pistón, la temperatura y la concentración de adsorbato, flujo de gas y la porosidad son uniformes en cualquier sección transversal del lecho y las propiedades físicas del adsorbente se consideran constantes en cualquier momento. Se despreció la dispersión axial y el balance en el lecho se expresa como:

$$\varepsilon \frac{\partial C}{\partial t} + \rho_L \frac{\partial q}{\partial t} + u \frac{\partial C}{\partial z} = 0$$

Transferencia de masa
en la fase gaseosa

$$\varepsilon \frac{\partial C}{\partial t} + u \frac{\partial C}{\partial z} = -k_f S_p (C - C_s)$$

Modelo LDF

$$\frac{\partial q}{\partial t} = k_p (q_s - q)$$

Modelo de adsorción

$$q = \frac{q_{\max} bC}{1 + bC}$$

Condiciones de contorno

$$C = C_0 \text{ para } z = 0 \text{ and } t > 0$$

Condiciones iniciales

$$q = 0 \text{ para } z \geq 0 \text{ and } t = 0; C = C_0 \text{ para } z = 0 \text{ and } t = 0; C = 0 \text{ para } z > 0 \text{ and } t = 0$$

Las soluciones del modelo matemático fueron calculadas numéricamente mediante el método de diferencias finitas. La columna fue dividida en N partes iguales ($\Delta z = 1/N$) y se logró una buena convergencia en las curvas de ruptura calculadas con $N = 50$.

Métodos

La zeolita natural (53% clinoptilolita, 40% mordenita and 7% cuarzo) fue suministrada por Minera Formas. La misma se tamizó para lograr diferentes tamaños de partículas en un rango de 0.25 a 0.8 mm, luego se lavó con agua desmineralizada, se secó a 398 K por 24 h y se colocó en un desecador hasta su posterior uso. El tolueno (99.8% pureza) fue suministrado por MERCK. Los experimentos se llevaron a cabo en un reactor cilíndrico (45 mm DE) de lecho fijo a 293 K y 101 kPa. Las

muestras de zeolita se desgasificaron en una mufla por 2 h a 623 o 823 K ($10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$) antes de cada experimento. La concentración de entrada de tolueno (C_{Tint}) fue fijada burbujeando aire seco en un saturador con tolueno a temperatura constante y luego mezclando esta con otra corriente de aire seco. La concentración de salida de tolueno (C_{Tout}) fue registrada cada 3.4 min por cromatografía gaseosa, utilizando un equipo VARIAN CP-3800 hasta que la zeolita alcanzó la saturación. Se utilizó el sistema experimental propuesto en un estudio anterior [6] para la obtención de datos experimentales en la adsorción de tolueno sobre zeolita natural.

Resultados

Los datos experimentales para el equilibrio de adsorción se obtuvieron para las muestras de zeolita utilizando diferentes concentraciones de tolueno y se logró un buen ajuste al modelo de Langmuir. El coeficiente de transferencia de masa interna (k_p) fue encontrado ajustando la curva predicha por el modelo a los datos experimentales registrados.

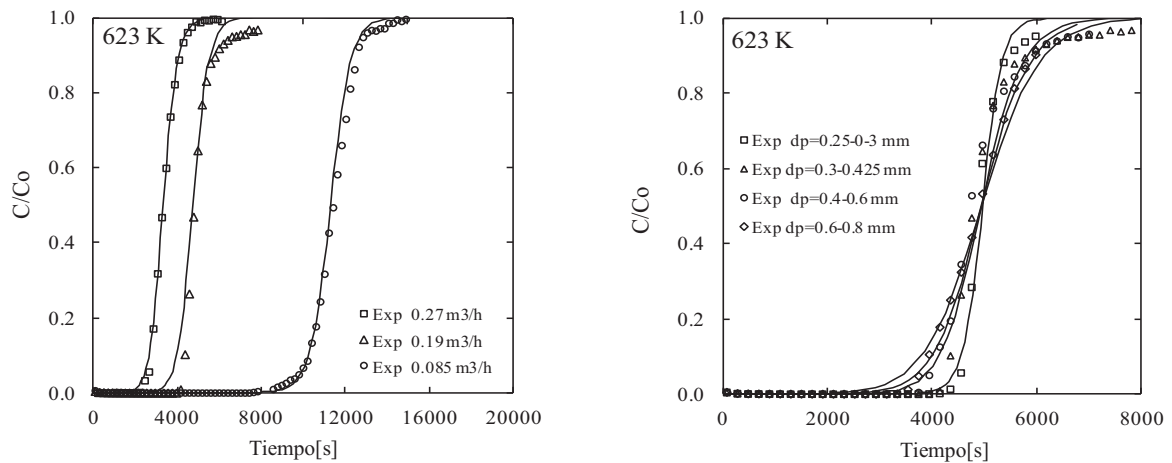


Figura 1. Curvas de ruptura experimentales y predichas para la adsorción de tolueno en muestras de zeolita natural desgasificadas a 623 K.

Condiciones experimentales: 50 g de zeolita, 101 kPa, 293 K, $C_{\text{Tin}}=22.2 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Los parámetros del modelo de Langmuir, el coeficiente de transferencia de masa externa (k_f) y los valores de k_p para diferentes condiciones experimentales se resumen en la Tabla 1.

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

Temperatura Desgasificación	Parámetros Mod. Langmuir		Flujo [$\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$]	d_p [mm]	Coeficientes Transf. Masa	
	q_m [$\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$]	b [$\text{L} \cdot \mu\text{mol}^{-1}$]			k_f [$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$]	k_p [s^{-1}]
623 K	0.3	2.74	0.08	0.3 – 0.425	0.0075	0.008
				0.25 – 0.3	0.0131	0.024
			0.19	0.3 – 0.425	0.0125	0.008
				0.425 – 0.6	0.0116	0.076
			0.27	0.6 – 0.8	0.0107	0.07
				0.3 – 0.425	0.0157	0.008

Conclusiones

Los resultados obtenidos para las curvas de ruptura predichas por el modelo proporcionaron un buen ajuste a los datos experimentales. Los coeficientes de transferencia de masa k_f y k_p calculados en este estudio permitieron una concordancia aceptable entre los valores predichos y los resultados experimentales. El cambio de los parámetros de este modelo permite la predicción del comportamiento de la adsorción de tolueno en diferentes condiciones experimentales.

CATALIZADORES Rh/La₂O₃-2,5CeO₂-γAl₂O₃. CARACTERIZACIÓN Y ACTIVIDAD CATALÍTICA EN EL REFORMADO DE ETANOL

P. Osorio, N. Escalona y P. Reyes

Facultad de Ciencias Químicas, Universidad de Concepción

paulaosorio@udec.cl

Palabras Clave: reformado de etanol, catalizadores de Rh, alúmina-cerio-lantano

1. Introducción

El etanol representa una fuente potencial para la producción de hidrógeno, ya que puede ser eficientemente convertido en éste por medio del reformado de etanol con vapor, de acuerdo a la siguiente reacción:



Una gran cantidad de investigaciones se han desarrollado en este campo, basadas en el uso de catalizadores nobles, tales como Rh, Pt, Ir, Pd y Ru¹. Muchos de estos estudios han mostrado que el Rh es el más activo y selectivo para la producción de hidrógeno. La naturaleza del soporte fuertemente influencia la actividad catalítica en esta reacción, ya que además de afectar la dispersión del metal, tiene una participación en la reacción. Entre todos los óxidos usados como soporte, la γ-Al₂O₃ ha sido de los más empleados. Sin embargo, este soporte promueve la desactivación catalítica por deposición de carbono, ya que favorece la deshidratación de etanol sobre los sitios ácidos del soporte. El CeO₂^{2,3,4,5} ha mostrado interesantes resultados al ser usado como promotor en este soporte, debido a que su alta capacidad de almacenamiento de oxígeno parece mejorar la estabilidad del catalizador, al gasificar el coque justo después de su formación. De acuerdo con la literatura, el La₂O₃ previene efectivamente la sinterización y mejora la resistencia térmica de la γ-Al₂O₃ a altas temperaturas, además que es capaz también de gasificar el coque depositado en el metal, a través de la formación de oxicarbonatos^{3,4,5}. El presente trabajo busca evaluar el efecto de la adición de La₂O₃ sobre un soporte que contiene 2.5%CeO₂-γ-Al₂O₃ en un catalizador de Rh, en cuanto al efecto sinérgico de los modificadores del soporte, sobre las características físicas y químicas del catalizador y la actividad catalítica en la reacción de reformado de etanol.

2. Metodología

2.1 Preparación de soportes y catalizadores

Los soportes de La₂O₃-2.5CeO₂-γ-Al₂O₃ fueron preparados por impregnación sucesiva de γ-Al₂O₃ comercial (GIRDLER T-126). Una solución acuosa de (Ce(NO₃)₃·6H₂O) que contenía la cantidad de sal necesaria para depositar 2,5% de Ce, fue agitada por 4 horas con la alúmina previamente macerada y tamizada. Luego se eliminó el solvente y calcinó por 6 horas. El mismo procedimiento fue realizado para depositar el La₂O₃ sobre el soporte que contenía 2.5%CeO₂-Al₂O₃. Diferentes cantidades de (La(NO₃)₃·6H₂O) fueron adicionadas, con el fin de tener 2.5, 5.0, 10 y 15 % en peso de La sobre el soporte. Los catalizadores de Rh fueron preparados por impregnación de cada uno de los soportes mencionados, usando una sal precursora de (RhCl₃·3H₂O) con la cantidad de sal para dar un contenido en peso de Rh de 1%, seguido de secado a 120°C y calcinación a 300°C.

2.2 Técnicas de Caracterización

El punto isoeléctrico de los soportes fue determinado por migración electroforética, midiendo los potenciales zeta en función del pH de las suspensiones de los soportes. Para esto se usó el equipo Zetameter 3.0+. Los experimentos fueron determinados con 20 mg de partículas del soporte con aproximadamente $2\mu\text{m}$ de diámetro, suspendidas en 200 mL de una solución de $\text{KCl } 1 \times 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$. El pH fue ajustado usando soluciones de KOH y $\text{HCl } 0.1 \text{ molL}^{-1}$. Los difractogramas de rayos X se obtuvieron en un difractómetro Jeol. Las superficies específicas fueron calculadas aplicando el método BET a las isothermas de adsorción/desorción de N_2 a 77K.

2.3 Ensayos catalíticos

Los ensayos catalíticos fueron efectuados en un reactor de flujo de acero inoxidable de $\text{DI}=10\text{mm}$. Antes de la reacción el catalizador fue reducido in situ con un flujo de H_2 de 50 mL/min. Los reactivos $\text{H}_2\text{O}:\text{EtOH}$ con una relación (3:1) fueron alimentados por medio de una bomba peristáltica a un evaporador (180°C) donde se mezclaron con Ar , usado como gas de arrastre. Todas las reacciones fueron llevadas a cabo a 600°C y a presión atmosférica. Los productos de la reacción fueron analizados en línea, con un cromatógrafo de gases (Varian 3400) equipado con dos columnas cromatográficas, una Porapak Q (CO_2 , C_2H_6 , C_2H_4

NANOCATALIZADORES Rh-(*S,S*)-DIPAMP/SiO₂ PARA LA HIDROGENACIÓN ENANTIOSELECTIVA DE COMPUESTOS PROQUIRALES.

Claudio Mella, Ariel Sánchez, Mauricio Ávila, Pedro Órdenes, Patricio Reyes, Doris Ruiz*.

Universidad de Concepción, Facultad Ciencias Químicas, Departamento Físico Química. Edmundo Larenas 129, Casilla 160-C, Concepción Chile. doruiz@udec.cl

Palabras claves: Nanopartículas, Rodio, enantioselectividad.

Introducción

La obtención de productos químicos finos, en particular de los intermedios para la industria farmacéutica, requiere procesos químicos altamente selectivos en condiciones suaves de reacción, es así como la síntesis asimétrica por medio de catálisis heterogénea aparece con gran impulso debido a la facilidad de recuperación y reutilización de catalizadores y a la separación limpia de los productos de reacción. En este sentido el siguiente trabajo muestra resultados de hidrogenación enantioselectiva de 3,4-hexanodiona (HD), piruvato de etilo (PE), acetofenona (AF) y cetopantolactona (CP), ver Fig. 1, con catalizadores de Rh preparados por inmovilización de nanopartículas quirales obtenidas en condiciones suaves de síntesis.

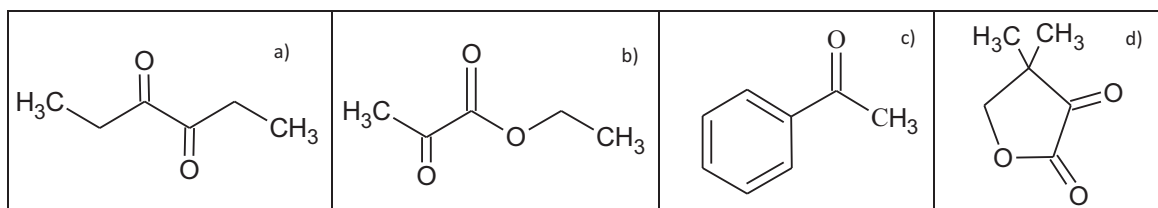


Figura 1. Sustratos utilizados en hidrogenación enantioselectiva: a) HD, b) PE, c) AF y d) CP.

Parte Experimental

La síntesis de nanopartículas metálicas se realizó en un matraz Schlenk desde el precursor metálico [Rh(μ -OMe)(COD)]₂ en 80 mL de THF seco y en presencia del ligando (L) quiral (*S,S*)-DIPAMP. La relación molar Rh/(*S,S*)-DIPAMP utilizada en la síntesis fue de 5:1 (0.2L) y 5:2 (0.4L). El agente reductor fue H₂ a 3 bar de presión durante 20 horas. Las nanopartículas (NPs) obtenidas se impregnaron en SiO₂ (BASF) en cantidad necesaria para obtener un catalizador con 1% en masa de Rh, todo en presencia de THF seco. Los catalizadores se denominarán Rh-0.2L/Si y Rh-0.4L/Si para el 1% de Rh sobre SiO₂ con cantidades de estabilizante de 0.2 y 0.4L.

Los catalizadores se caracterizan mediante estudios de adsorción-desorción de N₂ a 77 K, TEM, DRX y difracción de electrones. El estudio catalítico de los sustratos se evaluó a 25 °C y 40 bar de H₂ en un reactor Batch de acero inoxidable usando una relación molar sustrato/metal de 100:1. En todas las reacciones se usó 50 mL de ciclohexano como solvente, en condiciones de agitación constante y utilizando 100 mg de catalizador. Todos los sustratos y solvente fueron destilados previos a su utilización. El análisis de reactantes y productos fue determinado a través de un GC-MS SHIMADZU GCMS-QP5050, con una columna quiral B-DEX 225 y helio como gas portador. El exceso enantiomérico (ee) se determinó de acuerdo a la relación %ee= [(R)-(S)]/[(R)+(S)]*100.

Resultados y Discusiones

La formación e inmovilización de nanoestructuras de Rh (1%) en presencia del ligando quiral (*S,S*)-DIPAMP permite controlar la aglomeración de metal obteniendo diámetros del orden de < 2.5 nm y por otra parte obtener superficies con actividad quiral.

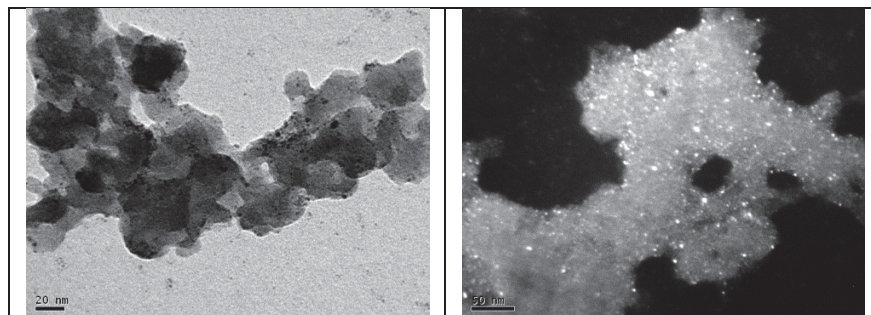


Figura 2. Micrografías electrónicas (TEM) para catalizadores a) Rh-0.2L/Si y b) Rh-0.2L/Si.

Los catalizadores presentan superficie específica del orden de 159 a 172 (m² g⁻¹) y d_{poro} (nm) de 29 nm. El análisis TEM indica diámetros promedios de 1.5 a 2.5 nm para nanopartículas estabilizadas con (*S,S*)-DIPAMP y de 4.8 a 9.1 para NPs sin ligando.

Los resultados catalíticos muestran que las NPs de Rh en SiO₂ logran inducir excesos enantioméricos máximos de 46% hacia (R)-feniletanol desde AF y como muestra la tabla 1, las conversiones máximas son de 98 % en el sustrato CP a 300 min de reacción.

Tabla 1. Caracterización textural de catalizadores y evaluación catalítica en la hidrogenación de HD, PE, AF y CP a 298 K y 40 bar.

Caracterización TEM			Resultados catalíticos			
Muestra	d_{TEM} (nm)	D^a	Sustrato	Catalizador	% Conv. ^b	% ee _{max} ^c
Rh-0.2L _{NPs}	1.5	-	HD	Rh-0.2L/Si	94	41
Rh-0.2L/Si	1.7	0.54		Rh-0.4L/Si	85	23
Rh-0.4L _{NPs}	2.5	-	PE	Rh-0.2L/Si	49	19
Rh-0.4L/Si	2.2	0.41		Rh-0.4L/Si	91	26
Rh _{NPs}	4.8	-	AF	Rh-0.2L/Si	86	11
	9.1	0.10		Rh-0.4L/Si	36	46
Rh/Si	9.1	0.10	CP	Rh-0.2L/Si	98	8
				Rh-0.4L/Si	77	19

^a Dispersión metálica, ^b % Conversión calculada a 300 min de reacción. ^c Exceso enantiomérico máximo.

Bibliografía

1. A. Roucoux, J. Schulz, H. Patin. *Chem. Rev.* **102**, 3757 (2002).
2. P. Barbaro, V. Dal Santo, F. Liguoric. *Dalton Trans.*, **39**, 8391 (2010).
3. D. Ruiz, C. Mella, J. L.G. Fierro, P. Reyes. *J. Chil. Chem. Soc.*, **57**, N° 4, 1199 (2012)

Agradecimientos

Los autores agradecen al proyecto FONDECYT INICIACIÓN 11121631.

EFFECTO DEL MÉTODO DE REDUCCIÓN EN LA SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS SOPORTADAS Y SU USO COMO CATALIZADORES EN HIDROGENACIÓN ENANTIOSELECTIVA DE CETONAS.

Carmen Claver¹, Claudio Mella², Marcelo Oportus², Patricio Reyes², Doris Ruiz^{2*}.

1.- Universitat Rovira i Virgili /Química Física i Inorgànica, C/Marcel·lí Domingo s/n, Tarragona, 43007, España.

2.- Universidad de Concepción, Facultad Ciencias Químicas, Departamento Físico Química. Edmundo Larenas 129, Casilla 160-C, Concepción Chile. doruir@udec.cl

Palabras claves: Reducción, Nanopartículas de Rh, Hidrogenación.

Introducción

La síntesis asimétrica a escala industrial está dominada en gran parte por la catálisis homogénea y enzimática, aunque en la última década la catálisis heterogénea también ha planteado diversos métodos de obtención de moléculas quirales, siendo uno de los más prominentes la utilización de nanopartículas inmovilizadas con propiedades asimétricas superficiales.

Nanopartículas (NPs) de bajos diámetros metálicos se obtienen principalmente por métodos de reducción química controlada. Este trabajo centra su estudio en el efecto de la formación e inmovilización de nanoestructuras de Rh utilizando dos reductores como NaBH₄ (MET-1) e H₂ (MET-2) en presencia del ligando quiral (-)-DIOP, en figura 1. Esta síntesis permite controlar la aglomeración de metal obteniendo bajos diámetros metálicos y superficies con actividad quiral. Los sustratos estudiados en hidrogenación enantioselectiva son 2,3-butanodiona (BD), 3,4-hexanodiona (HD) y acetofenona (AF), ver Fig. 1.

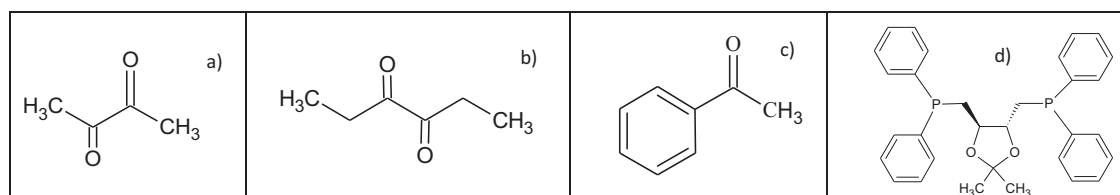


Figura 1. Sustratos proquirales: a) BD, b) HD, c) AF y ligando quiral d) (-)-DIOP

Parte Experimental

La síntesis de NPs estabilizadas se realizó por dos métodos de reducción, con NaBH₄ e H₂ desde los precursores RhCl₃·3H₂O y [Rh(μ-OMe)(COD)]₂ respectivamente.

La reducción de RhCl₃ se realiza en un sistema bifásico H₂O/CH₂Cl₂, con surfactante (TOAB), ligando quiral (-)-DIOP y reductor NaBH₄. La cantidad en mmol de TOAB, Rh, (-)-DIOP y NaBH₄ fue de 0.067, 0.077, 0.150 y 0.922 respectivamente. Por otro lado, la reducción de [Rh(μ-OMe)(COD)]₂ se realizó con H₂ a 3 bar durante 20 horas. La relación en moles Rh/(-)-DIOP fue de 5:1 en THF. Las NPs obtenidas por ambos métodos se impregnaron en SiO₂ BASF y SDS en cantidad para obtener un catalizador con 1% de Rh.

El comportamiento catalítico se estudió la hidrogenación de BD, HD y AF a 25 °C y 40 bar de H₂ en un reactor *batch* en 50 mL de ciclohexano y 100 mg de catalizador. La relación sustrato/metal fue de 100:1 (mol). Todos los sustratos y solventes fueron destilados previos a su utilización. El análisis de reactantes y productos fue determinado a través de un GC-MS QP5050, con columna B-DEX 225 y He como gas portador.

Resultados y Discusiones

Tanto para catalizadores obtenidos por MET-1 como con MET-2 se obtienen sólidos mesoporos de diámetros alrededor de 17-23 nm y de 5.4-6.2 nm respectivamente. La superficie específica de SiO₂ BASF y SDS es de 140 y 512 m² g⁻¹ respectivamente, por lo que los resultados catalíticos se normalizan en relación al área. Los resultados de XPS indican que el MET-2 permite obtener mayor % de Rh⁰ metálico y mayor relación Rh/Si superficial. En relación al tamaño metálico, por TEM se obtienen diámetros mayores para catalizadores preparados por MET-1 respecto a MET-2 de 4.8 y 2.4 nm respectivamente.

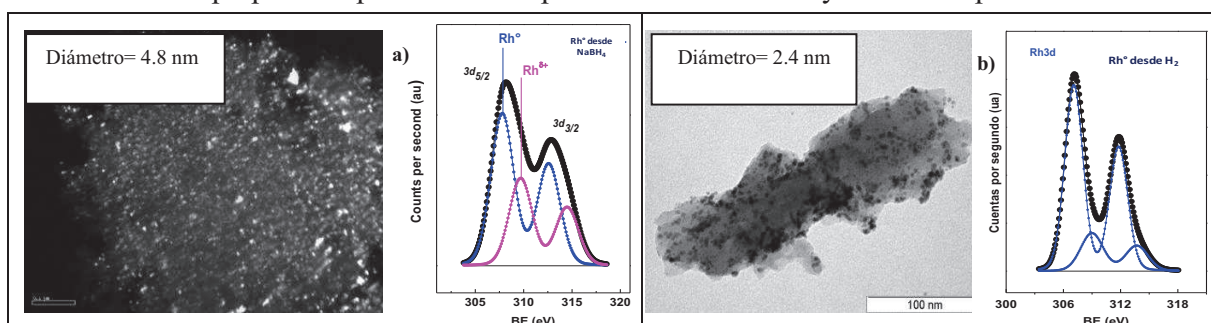


Figura 2. Micrografías electrónicas (TEM) y XPS para catalizadores 1%Rh (-)-DIOP/SiO₂ por reducción con a) NaBH₄ y b) H₂.

Los catalizadores obtenidos por MET-1 son mas activos al comienzo de cada reacción que los sintetizados por MET-2. Las conversiones del sustrato lineal BD son bastante elevadas respecto a HD y AF, sin embargo las enantioselectividades son mayores para los catalizadores obtenidos en condiciones suaves con reducción con H₂. Este método (MET-2) genera superficies bastante limpias y de actividad quiral que demuestra que (-)-DIOP está en la superficie del sólido.

Tabla 1. Pseudoconstantes de primer orden, niveles de conversión y enantioselectividad en la hidrogenación enantioselectiva de HD, BD y AF en catalizadores obtenidos por ¹NaBH₄ e ²H₂.

Sustrato	% Conv. ^a	$k / 10^{-5}$ (min ⁻¹ × g _{cat} ⁻¹ × mol) ^b	% ee ^c _{max}
HD	87 ¹	6.7 ¹	26 ¹
	55 ²	0.5 ²	36 ²
BD	93 ¹	12.8 ¹	23 ¹
	98 ²	6.3 ²	48 ² ; 86 ² (R,R) ^d
AF	85 ¹	2.3 ¹	48 ¹
	39 ²	0.3 ²	34 ² (S) ^e ; 67 ² (S) ^f

^a% Conversión a 300 min. ^b Pseudoconstantes de primer orden calculadas hasta 60 min ^c% ee referido a la formación de (R)-producto, excepto en ^d2,4-(R,R)-butanodiol, ^e1-ciclohexil-1-(S)-etanol y ^f(S)-1-feniletanol. Condiciones: 0.02 mol L⁻¹, 100 mg de catalizador obtenido por ¹MET-1 y ² MET-2 en ciclohexano a 25 °C y 40 bar de H₂.

Bibliografía

1. D. Han, X. Li, H. Zhang, Z. Liu, J. Li, C. Li, *J. Catal.* **243**, 318, (2006).
2. D. Ruiz, C. Mella, J. L.G. Fierro, P. Reyes. *J. Chil. Chem. Soc.*, **57**, N° 4, 1199 (2012)

Agradecimientos

Los autores agradecen al Dr. José Luis García Fierro por los análisis XPS y al proyecto FONDECYT INICIACIÓN 11121631.

CONSECUENCIAS DE LA INTERACCIÓN-METAL SOPORTE EN CATALIZADORES DE Rh SOPORTADO SOBRE LA MEDICIÓN DE ACTIVIDAD PARA EL REFORMADO SECO DE METANO.

Camila Fernández, Miguel A. Díaz, Ximena García, Alfredo L. Gordon, Romel Jiménez*
Depto de Ing. Química, Universidad de Concepción, Chile; *romeljimenez@udec.cl

Introducción

Los catalizadores de rodio son muy activos en reacciones de importancia energética y medioambiental, como el reformado de CH_4 , la oxidación de CO y la reducción selectiva de NO_x [1-3]. El Rh/ Al_2O_3 ha mostrado elevada actividad en la reacción de reformado seco de metano (DRM), a pesar de la interacción observada entre el Rh y la alúmina a altas temperaturas [1,5]. Esta interacción puede ser disminuida al usar ZrO_2 como soporte, aunque éste presenta una significativa menor superficie específica, lo que afecta la dispersión del Rh. La discusión se centra en si el cambio de soporte y su naturaleza provocan un cambio en la actividad del Rh expresada por sitio expuesto (TOF), o simplemente distintos soportes condicionan diferentes dispersiones del metal y los valores de TOF están determinados por el grado de coordinación de los átomos de Rh en los clusters [3]. Este estudio evalúa el posible efecto de la naturaleza del soporte sobre la actividad catalítica expresada por sitio de Rh expuesto, a la luz de las caracterizaciones de los catalizadores por S_{BET} , XPS, TPR- H_2 y dispersión del rodio soportado.

Experimental

Los catalizadores de rodio fueron preparados por impregnación húmeda de soportes puros y modificado con $\text{NH}_4\text{RhClO}_6$, secados a 110°C y calcinados a 700°C en aire por 4 h. Catalizadores con soportes puros de alúmina (Rh/Al) y circonia (Rh/Zr). Soportes de alúmina modificada con circonia: se añadió $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ a una solución de n-propóxido de circonio (Aldrich) en n-propanol (Merk), 2 h de agitación a T_{amb} , evaporación del solvente en rotavapor conectado a vacío a 30°C , secado en estufa a 110°C y calcinado en aire a 500°C por 5 horas. Catalizadores preparados de rodio sobre alúmina cubierta con diferentes porcentajes de circonia (Rh/25Zr-Al, Rh/75Zr-Al y Rh/100Zr-Al). La actividad catalítica se midió en un reactor de lecho fijo acoplado a un GC (Perkin Elmer). El catalizador fue diluido con cuarzo y las condiciones de la reacción utilizadas aseguraron ausencia de limitaciones difusionales y reactor diferencial. La velocidad de consumo de CH_4 se expresó por Rh expuesto [$\text{TOF}, \text{s}^{-1}$]. Los ensayos TPR- H_2 y la medición de dispersión del Rh se hicieron en un ChemBET (Quantachrome). Mediciones XPS se desarrollaron en espectrómetro SSX-100 modelo 206.

Resultados y Discusión

La impregnación de Al_2O_3 ($72 \text{ m}^2/\text{g}$) con Rh y su calcinación a 700°C provocó una ligera disminución de S_{BET} , mientras que el injerto de la alúmina con circonia no afectó significativamente la S_{BET} . La baja dispersión del Rh sobre ZrO_2 se atribuye a la baja S_{BET} de este soporte (Tab.1). Las actividades de Rh/Al y Rh/Zr resultaron similares, a pesar de la marcada diferencia en los tamaños de partícula de Rh (Tab.1). Esta insensibilidad a la estructura es contradictoria con lo previamente reportado [3], donde se demuestra que la activación del enlace C-H del CH_4 , es el paso cinéticamente relevante y se favorece sobre átomos de Rh menos coordinados (en bordes y esquinas), más abundantes en partículas pequeñas. Por su parte, el catalizador Rh/100Zr-Al mostró la mayor actividad para DRM.

Tabla 1. Superficie específica, dispersión y velocidad de reacción por Rh expuesto.

Catalizador	S_{BET} (m^2/g)	Dispersión (%)	Tamaño de partícula, d_p (nm)	TOF (s^{-1})
Rh/Al	60	31	3.5	4.1
Rh/100Zr-Al	54	35	3.1	7.6
Rh/Zr	5	6	18.3	4.8

La caracterización XPS de los catalizadores frescos y usados (Fig.1) indica que la reducibilidad del Rh es mucho menor en el Rh/Al (menor razón $\text{Rh}^0/\text{Rh}_{\text{oxi}}$ en catalizador usado), lo que es consistente con la mayor interacción Rh- Al_2O_3 en este catalizador. Además, las energías de enlace correspondiente al Rh_{3d} , son menores para Rh/Zr (308.1 eV) y Rh/100Zr-Al (307.8 eV), que para Rh/Al (308.8 eV), lo que es consistente con la mayor interacción Rh- Al_2O_3 en el Rh/Al.

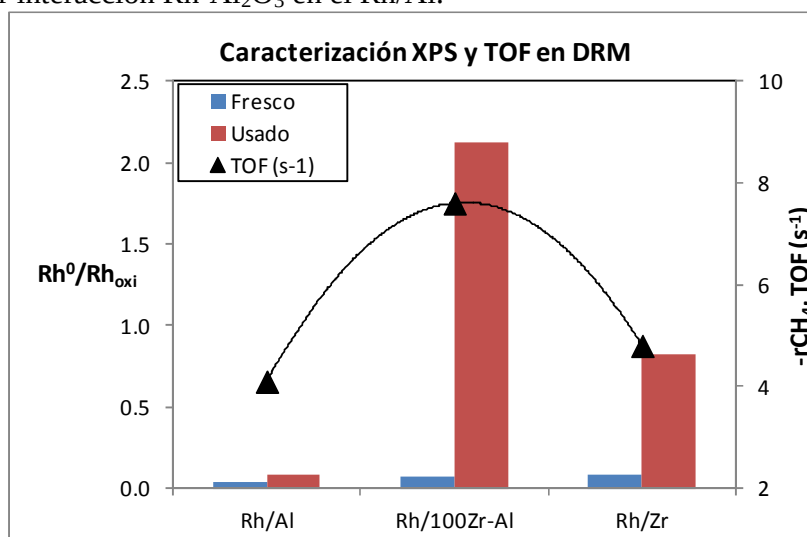


Figura 1. Razón $\text{Rh}^0/\text{Rh}_{\text{oxi}}$ en catalizadores frescos y usados en DRM.

Ensayos de reducción térmica programada con H_2 (no se muestran) muestran mayor cantidad de Rh reducible en el catalizador Rh/Zr que en el Rh/Al. También, la reducibilidad del Rh aumentó a medida que aumenta el % de cobertura de la alúmina con circonia, lo que puede relacionarse con el grado de interacción Rh- Al_2O_3 .

Conclusiones

El injerto de la alúmina con circonia disminuye la interacción del Rh- Al_2O_3 , favoreciendo la reducibilidad del Rh soportado. El cálculo del tamaño de partícula de Rh debiese ser corregido por la cantidad “bulk” de Rh reducible presente en el catalizador

Referencias

- [1] C. Hwanga et al. Catal. Today 51, 93 (1999).
- [2] A. Donazzi, A. Beretta, G. Groppi, P. Forzatti, J. Catal. 255, 241 (2008).
- [3] J. M. Wei and E. Iglesia, J. Catal. 225, 116 (2004).
- [4] C. Cellier, D. Le Clef, C. Mateos-Pedrero, P. Ruiz, Catalysis Today 106, 47 (2005).
- [5] C. Wong, R.W. McCabe, J. Catal. 119, 47 (1989).

EFFECTO DEL MÉTODO DE PREPARACIÓN Y TEMPERATURA DE CALCINACIÓN EN LA OXIDACIÓN DE CO SOBRE CATALIZADORES DE Cu-Ce SOPORTADO EN SiO₂

Paulo Araya^{a,*}, Gonzalo Aguila^b, y Sichem Guerrero^b

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

^b Facultad de Ingeniería y Ciencias Aplicadas, Universidad de los Andes, Avenida San Carlos de Apoquindo 2200, Santiago, Chile

Palabras Claves: Oxidación CO, Cobre-Ceria, SiO₂

1. Introducción

Numerosos trabajos han estudiado la alta actividad catalítica del sistema CuO-CeO₂ en la oxidación de CO con O₂, en ausencia o presencia de H₂. Esta alta actividad se ha relacionado con la formación de sitios en la interface de ambos óxidos, donde un oxígeno puede ser más fácilmente retirado por CO para formar CO₂. En muchos de estos trabajos, CuO y CeO₂ son soportados, a menudo sobre Al₂O₃ [1,2], o ZrO₂ [3]. Recientemente, también se ha utilizado SiO₂, mostrando actividades incluso mayores que cuando se utilizan otros soportes [4], debido al carácter inerte de SiO₂, que facilita la movilidad de los óxidos de Cu y Ce, posibilitando una mayor concentración de sitios interfaciales. En trabajos previos [4,5], utilizamos catalizadores CuO-CeO₂/SiO₂ preparados por coimpregnación y calcinados a una temperatura (500 °C). En el presente trabajo estudiamos el efecto de estas variables en la actividad catalítica: método de preparación, y temperatura de calcinación.

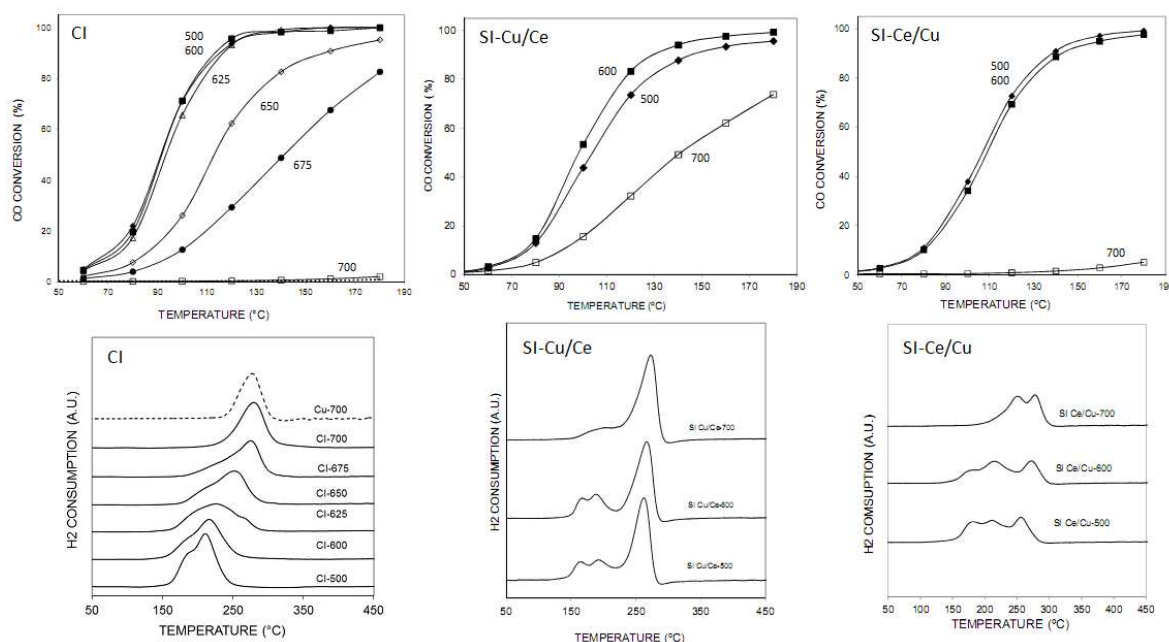
2. Experimental

Los catalizadores fueron preparados por dos métodos: Coimpregnación (CI), e Impregnación Secuencial (SI), utilizando SiO₂ comercial como soporte. En el caso de CI, los precursores de Cu y Ce son impregnados simultáneamente. En el caso de SI, se varió la secuencia de impregnación de los precursores (Cu/Ce, Ce/Cu), incorporando una calcinación previa a la impregnación del segundo metal. Se utilizaron concentraciones de 2%p/p de Cu y 8%p/p de Ce para todos los catalizadores. Se usaron diferentes temperaturas de calcinación entre 500 y 700 °C. Los experimentos de actividad en oxidación de CO se realizaron en un reactor flujo pistón (flujo de 2% de CO, 3% de O₂, balance con He, 100 cm³/min). Los gases de salida fueron analizados por cromatografía gaseosa. Los catalizadores se caracterizaron por área BET, TPR-H₂, XRD, UV-vis DRS, y SEM-EDX.

3. Resultados y Conclusiones

Los resultados mostraron que el método de preparación influye en el tipo de especies superficiales de CuO formadas. En el rango de temperaturas entre 500 y 600 °C, la CI lleva

solamente a la formación de especies de Cu con fuerte interacción con CeO_2 , mientras que la SI lleva a la formación de especies CuO aglomerado (bulk), que no interactúa con CeO_2 . Además, este último método hace que las diferentes especies de CuO , CeO_2 y de los sitios interfaciales formados, dependan de la secuencia de impregnación. La actividad de estos catalizadores en la oxidación de CO no difiere sustancialmente del método de preparación, en el rango de temperaturas de calcinación entre 500 y 600 °C. Si los catalizadores son calcinados a 700 °C, la formación de la interfase CuO-CeO_2 , y por tanto la actividad de los catalizadores, dependen fuertemente del método de preparación. Sólo la preparación por impregnación secuencial primero Ce, y luego Cu (SI-Cu/Ce) permite obtener una actividad considerable, mientras que los otros métodos (CI, y SI-Ce/Cu) generan catalizadores casi inactivos en la oxidación de CO en el rango de bajas temperaturas (< 180 °C).



Agradecimientos

Este trabajo fue realizado gracias a los fondos de los proyectos FONDECYT N°1110184, y FONDECYT N°1120729.

Referencias

- [1] P. Cheektamarla, W. Epling, A. Lane, J. Power Sources 147, 178 (2005).
- [2] C. Shiao, M. Ma, C. Chuang, Appl. Catal. A 301, 89 (2006).
- [3] M. Manzoli, R. Di Monte, F. Boccuzzi, S. Coluccia, J. Kaspar, Appl. Catal. B 61, 192 (2005).
- [4] G. Aguila, F. Gracia, P. Araya, Appl. Catal. A 343, 16 (2008).
- [5] J. Astudillo, G. Aguila, F. Díaz, S. Guerrero, P. Araya, Applied Catalysis A 381, 169 (2010).